



Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Kemian tekniikan korkeakoulu
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma

Frans Martin Christian Nilsén

**Raskaiden kettinkien valmistukseen käytettävän nuorrutusteräksen
ominaisuuksien kehittäminen**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 2.4.2013.**

Valvoja

Professori Seppo Kivivuori

Ohjaaja

Tekniikan lisensiaatti Ahti Viljamaa
Diplomi-insinööri Eerik Hocksell

Alkusanat

Tämä työ tehtiin Kemiantekniikan korkeakoulun Materiaalitekniikan osaston materiaalien muovauksen ja lämpökäsittelyn laboratoriossa. Useimmat kokeet tehtiin Ovakon Imatran tehtaalla. Työn tavoitteena oli tutkia ja parantaa 23MnNiCrMo-5-4- ja 23MnNiCrMo-5-4+V-terästen ominaisuuksia sekä luoda kattava selvitys nuorrutusteräksissä tavattavien päästöaurauksien muotojen syntyyn vaikuttavista tekijöistä ja siitä, miten haurastumisista voidaan päästä eroon.

Ensimmäiseksi tahtoisin kiittää valvojaani professori Seppo Kivivuorta siitä, että hän ohjasi minut näin mielenkiintoisen diplomityöaiheen pariin. Toiseksi tahdon erityisesti kiittää ohjaajaani tekniikan lisensiaatti Ahti Viljamaata häneltä työtä tehdessä saamastani tuesta, avusta käytännön järjestelyissä ja kaikista työtä koskevista oivaltavista kysymyksistä ja huomioista. Tahdon myös kiittää diplomi-insinööri Tuomas Katajarinnetta siitä, että hän jaksoi vastata toistuviin kysymyksiini rekristallisaatiosta sekä toista ohjaajaani diplomi-insinööri Eerik Hocksellia, joka toimi yhteyshenkilönä Ovakon kanssa ja jota ilman työtä ei olisi edes olemassa. Kiitän myös muita muovauksen ja lämpökäsittelyn laboratoriossa työskenteleviä ihmisiä.

Erityinen kiitos kuuluu myös serkunpojalleni Christian Westerlundille sekä Harri Lipiäiselle neuvoista valokuvien muokkauksessa ja opiskelijoille tarkoitetun pyyhkäisyelektronimikroskoopin käytössä. Viimeiseksi lämmin kiitos perheelleni ja kaikille ystäväilleni, jotka ovat kannustaneet minua työni tekemisessä.

Espoossa 2.4.2013

Frans Nilsén

Tekijä Frans Martin Christian Nilsén

Työn nimi Raskaiden kettinkien valmistukseen käytettävän nuorrutusteräksen ominaisuuksien kehittäminen

Laitos Materiaalitekniikan laitos

Professuuri Metallien muovaus ja lämpökäsittely

Professuurikoodi MT-65

Työn valvoja Professori Seppo Kivivuori

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) Tekniikan lisensiaatti Ahti Viljamaa, Diplomi-insinööri Eerik Hocksell

Päivämäärä 2.4.2013

Sivumäärä 104

Kieli suomi

Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, miten kettinkien valmistukseen käytettyjen ja DIN 17 115 -standardissa määritettyjen 23MnNiCrMo5-4- ja 23MnNiCrMo5-4+V-terästen ominaisuudet muuttuvat nuorrutuskäsittelyn aikana. Nuorrutuskäsittely on kaivos- ja meriteollisuuden käyttöön valmistettavien raskaiden kettinkien valmistuksessa pakollinen, sillä teräksen tulee olla sekä lujaa että sitkeää.

Nuorrutuskäsittelyssä saavutettavat ominaisuudet riippuvat käsittelyn hehkutuslämpötilasta, hehkutusajasta, teräksen seostuksesta ja käsittelyä edeltäneistä muokausprosesseista. Jos teräs sisältää paljon epäpuhtausaineita kuten fosforia, antimonia, arseenia, vetyä tai tinaa, tai jos teräs päästetään liian alhaisessa lämpötilassa, voi se haurastua käsittelyn aikana. Nuorrutusteräksessä tyyppisimpiä haurastumismekanismeja ovat alempi päästöhauraus, ylempi päästöhauraus ja vedyn aiheuttama hauraus.

Alempi päästöhauraus johtuu matalissa päästölämpötiloissa teräkseen syntyvästä mikrorakenteesta, joka koostuu heikoista sementtiitistä, ϵ -karbidilamelleista ja perinnäisen austeniitin raerajoilla olevista epäpuhtauserkaumista. Korkeammissa päästölämpötiloissa tavattava ylempi päästöhauraus johtuu päästön aikana perinnäisen austeniitin raerajoille erkautuvista seos- ja epäpuhtausaineyhdisteistä. Vedyn haurastuttava vaikutus perustuu sen taipumukseen kerääntyä rakenteen hilavirheisiin, mikä johtaa sisäisten murtumien syntyyn sekä murtuman syntymiseen vaaditun voiman pienenemiseen.

Alemman päästöhaurautuden aiheuttama haurastuminen voidaan poistaa päästämällä kappale uudelleen aiempaa korkeammassa lämpötilassa. Vedyn aiheuttaman haurastumisen vaikutukset voidaan kumota hehkuttamalla terästä 150 celsiusasteen lämpötilassa. Ylemmän päästöhaurautuden voi estää vain pitämällä epäpuhtausaineiden pitoisuuden alhaisena – tosin haurastuttavaa vaikutusta pystyy myös heikentämään pitämällä teräksen raekoko pienenä ja sammuttamalla teräs nopeasti päästöhehkutuksen jälkeen.

Kokeellisessa osiossa tutkittiin 23MnNiCrMo5-4+V-teräksen ominaisuuksien muuttumista eri päästölämpötiloissa. Aluksi teräksestä tehdyt koekappaleet päästettiin yhdessätoista eri lämpötilassa, minkä jälkeen niille tehtiin vetokoe, iskutkeys-koe ja homogeenisuustutkimus. Isku- ja vetokoe tulosten perusteella teräs oli haurastunut päästön aikana. Tutkittaessa murtopintoja havaittiin murtuman edenneen raerajoja pitkin, mikä viittasi haurastumisen johtuvan yleimmästä päästöhaurautudesta. Teräksen havaittiin myös olevan epähomogeeninen; mikä voi yleisesti kiihdyttää teräksen haurastumista päästön aikana.

Avainsanat nuorrutusteräokset, kettinkin valmistus, alempi päästöhauraus, ylempi päästöhauraus, vetyhauraus

Author Frans Martin Christian Nilsén

Title of thesis The development of quenched and tempered steel used in the manufacturing of heavy chains

Department Department of Materials Science

Professorship Materials processing and heat treatment

Code of professorship MT-65

Thesis supervisor Professor Seppo Kivivuori

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) Licentiate of Science Ahti Viljamaa, Master of Science Eerik Hocksell

Date 2.4.2013

Number of pages 104

Language Finnish

Abstract

The purpose of this work was to clarify how the mechanical properties of 23MnNiCrMo5-4 and 23MnNiCrMo5-4+V change during quenching and tempering. The specifications of these steel can be found from DIN 17 115 standard and the steels are used in the manufacturing of heavy chains for marine and mining industry. These steels must have a combination of good strength and good ductility. To achieve this the steels are quenched and tempered.

The properties achieved depend on the specific parameters of the quenching and tempering treatment as well as on the alloying of the steel and on the previous manufacturing steps. In the study it was found that if the steel contains alloying elements such as phosphorous, antimony, tin or arsenic, the tempering process might lead to the steels embrittlement. The most common embrittlement phenomena are known as temper, martensite and hydrogen embrittlement.

Martensite embrittlement arises from the weak microstructure comprising of cementite, ϵ -carbide lamella and impurity precipitates. These are formed during low temperature tempering and provide an easy way for a fracture to form and to proceed. Temper embrittlement, which happens at higher tempering temperatures, is due to the grain boundary co-segregation of impurity and alloying elements. This lowers grain boundary cohesion and leads to a higher ductile-brittle –transition temperature. Hydrogens embrittling effect is based on its ability to diffuse inside the steel to lattice defects. This creates internal fractures when its volume expands and reduces the energy needed for brittle fracture.

It was found that martensite embrittlement could be fixed by tempering the steel in a higher tempering temperature. Hydrogen embrittlement could also be fixed by annealing the steel in 150°C. Temper embrittlement could only be fixed in the early stages of manufacturing by keeping the amount of impurity atoms small. Though its effect could be lessened by keeping steels microstructure small and by cooling the steel rapidly from the tempering temperature.

In the experimental part of this study the 23MnNiCrMo5-4+V steel was studied after by tempering test pieces made from it in eleven different temperatures. Charpy V and homogeneity test pieces were manufactured from them. It was found that tempering of the steel lead to its subsequent embrittlement and by analysing the Charpy V test pieces fracture surface it was found that the fractures were mainly intergranular with small amounts of cleavage fractures. This lead to a conclusion that the embrittlement was due to temper embrittlement. The steel was also clearly non-homogenous, which can generally enhance temper embrittlement of steel.

Keywords Heavy chains manufacturing, quenching and tempering, 23MnNiCrMo5-4, 23MnNiCrMo5-4+V, martensite embrittlement, temper embrittlement, hydrogen embrittlement

Sisällys

1 Johdanto 1

I Kirjallisuustutkimus 3

2 Terästen 23MnNiCrMo5-4 ja 23MnNiCrMo5-4+V ominaisuudet ja sovellukset 3

 2.1 Käyttö 5

 2.1.1 Kettinkiluokat 7

3 Terästen 23MnNiCrMo5-4 ja 23MnNiCrMo5-4+V valmistusprosessi 10

 3.1 Teräksen valmistus 10

 3.2 Kuumamuokkaus 15

 3.2.1 Kuumamuokkauksen aiheuttamat rakenteelliset muutokset 16

 3.2.2 Karkeavalssaus..... 20

 3.2.3 Tankovalssaus..... 20

 3.3 Kettinginmuovaus..... 22

4 Nuorrutus 26

 4.1 Karkaisu 26

 4.1.1 Martensiitti 26

 4.1.2 Karkaisun vaiheet 28

 4.2 Päästö 32

 4.2.1 Päästön vaikutus teräksen ominaisuuksiin..... 32

 4.2.2 Päästön aiheuttamat muutokset teräksen mikrorakenteeseen 34

 4.2.3 Päästöajan vaikutus teräksen rakenteeseen..... 39

 4.2.4 Seosaineiden vaikutus päästössä syntyvään mikrorakenteeseen..... 40

 4.2.5 Teräksessä esiintyvien epäpuhtauksien vaikutukset..... 43

 4.2.6 Seosaineiden yhteisvaikutukset epäpuhtauksien kanssa..... 44

 4.2.7 Epäpuhtauksien erkautumismekanismit 47

5 Haurausilmiöt 50

 5.1 Alempi päästöhauraus 50

 5.2 Ylempi päästöhauraus 54

 5.3 Vetyhauraus..... 62

 5.3.1 Vetyhaurauden poistaminen 65

II Kokeellinen osa..... 66

6 Koemateriaalit ja tutkimusmenetelmät 66

6.1 Koekappaleiden lämpökäsittelyt 66

6.2 Vetokoe 67

6.3 Iskusitkeys..... 69

6.3.1 Murtopinnat 70

6.4 Homogeenisuuden tutkiminen..... 72

7 Tulokset 74

7.1 Vetokoe 74

7.2 Iskusitkeys..... 77

7.2.1 Murtopinnat 80

7.3 Homogeenisuus 85

8 Johtopäätökset 88

9 Yhteenveto 91

9.1 Suositellut jatkotutkimukset 97

Lähteet..... 98

1 Johdanto

Kaivos- ja meriteollisuus tarvitsevat käyttöönsä kettinkettä ja nostovälineitä, joita voidaan käyttää nostamaan painavia kuormia haasteellisissa ympäristöolosuhteissa. Näin ollen kettinkien tulee olla äärimmäisen lujia ja sitkeitä matalissakin lämpötiloissa. Teräksen oikealla seostuksella ja nuorrutuksella on mahdollista saavuttaa hyvä lujuuden ja sitkeyden yhdistelmä. Nuorrutuksesta tekee hankalan se, että sen onnistuminen riippuu niin nuorrutuksessa käytetyistä hehkutuslämpötiloista, hehkutusajasta, sammutusten nopeudesta, teräksen seostuksesta ja valmistuksessa tapahtuneiden muokkausvaiheiden onnistumisesta. Epäonnistukses-
saan tuloksena on teräksen haurastuminen, jota kutsutaan yleisesti päästöhaurauksiksi. Erilaisia nuorrutus-
teräksillä esiintyviä päästöhaurauten muotoja on useita, mutta kettinkien valmistuksessa törmätään yleis-
simmin joko alempaan taikka ylempään päästöhaurautteen tai vetyhaurastumiseen.

Tässä työssä perehdytään raskaiden kettinkien valmistuksessa käytettyihin matalaseosteisiin 23MnNiCrMo5-4- ja 23MnNiCrMo5-4+V-nuorrutusteräksiin. Tavoitteena on selvittää, miten niiden mekaaniset ominaisuudet muuttuvat valmistuksen aikana ja kuinka ne lopulta johtavat teräkselle haluttuun hyvään lujuuteen ja sitkeyteen. Tätä varten työ on jaettu kahteen osaan: kirjallisuustutkimukseen ja kokeelliseen osioon.

Kirjallisuusosio aloitetaan tarkastelemalla mainittujen terästen seostusta sekä niiden käytössä vaadittuja ominaisuuksia. Tämän jälkeen työssä esitellään teräksen valmistusprosessi aina sulattamisesta kettinkin-
muovaukseen ennen siirtymistä teräksen suoritettavan nuorrutuskäsittelyn vaiheiden tarkasteluun. Nuorru-
tuskäsittelystä käydään läpi sen eri vaiheet ja sen rakenteeseen aiheuttamat muutokset. Samalla tarkastel-
laan, miten erilaiset seos- ja epäpuhtausaineet vaikuttavat yksin ja yhdessä nuorrutuksen aikana syntyvään
rakenteeseen ja teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin. Ensimmäisen osan viimeisessä luvussa käsitellään
nuorrutuksen päästövaiheessa esiintyviä haurastumisilmiöitä. Luvussa pyritään selvittämään, miten tämä
ilmiö syntyy, miten sitä voidaan tutkia ja kuinka se voidaan joko ehkäistä tai poistaa.

Kokeellisessa osiossa tutkitaan Ovakon toimittamaa 23MnNiCrMo5-4+V-teräksen ominaisuuksien muuttu-
mista eri päästölämpötiloilla. Tätä varten tutkittava teräs karkaistiin ja päästettiin yhdessätoista eri päästö-
lämpötilassa ennen koekappaleiden valmistusta. Ominaisuuksien muuttumisen havainnointia varten teräk-
selle tehtiin veto- ja iskutestit sekä terästangon poikkileikkauksen homogeenisuutta tutkittiin kovuus-
mittauksilla. Lopuksi tutkittiin myös iskutestikoekappaleiden murtopintoja niin suurennetuista murtuma-
pintakuvista kuin myös pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla. Tuloksista havaittiin, että teräs oli hauras-
tunut päästön aikana. Tätä huomiota tukivat myös murtumarajapinnoille suoritettu pyyhkäisyelektronimik-
roskooppitutkimus, jossa murtumien havaittiin etenevän hauraassa alueessa raeraja- ja lohkomurtumien
yhdistelmänä. Tämä murtumatyyppi viittaisi haurastumisen tapahtuneen ylemmän päästöhaurauten vaiku-
tuksesta. Homogeenisuustutkimuksista paljastui, että teräs on keskeltä epähomogeeninen, mikä voi yleises-
ti johtaa voimakkaampaan haurastumiseen valuvaiheessa syntyneen epätasaisen raekoon ja rakenteeseen
mahdollisesti jääneiden sulkeumien takia. Tosin koska tutkimuksessa käytetyt koekappaleet otettiin läheltä
nuorrutettujen sauvojen pintaa, ei tässä työssä tehdyissä kokeissa pystytty arvioimaan epähomogeenisuu-
den vaikutusta haurastumisen voimakkuuteen.

Työn lopussa esitetään myös muutamia jatkotutkimusehdotuksia, joiden avulla voitaisiin saada tarkemmin selville, mistä 23MnNiCrMo5-4+V-teräksessä havaittu haurastuminen johtuu. Näiden tietojen avulla voitaisiin tulevaisuudessa heikentää teräksen haurastumista ja tehostaa kuumamuokkausprosessia.

I Kirjallisuustutkimus

2 Terästen 23MnNiCrMo5-4 ja 23MnNiCrMo5-4+V ominaisuudet ja sovellukset

DIN 17 115 -standardissa olevat teräkset voidaan jakaa kahteen luokkaan: matalaseostettuihin laatuteräksiin ja jaloteräksiin. Laatuteräksillä tarkoitetaan hiiliteräksiä, joiden laatuvaatimukset ovat erilaiset kuin normaalien matalaseosteisten terästen. Laatuteräksiä käytetäänkin usein hyvin tarkasti rajattuihin tarkoituksiin, kuten DIN 17 115 -tapauksessa teräskettinkien valmistukseen. Jaloteräokset ovat seosteräksiä, joiden ominaisuudet – kuten epämetallisten erkaumien määrä, iskuenergia ja karkenevuus – ovat tarkasti määrättyjä. Taulukossa 1 voidaan nähdä DIN 17 115 -standardissa määritettyjen terästen suurimmat sallitut seosainepitoisuudet. [1]

Taulukko 1. DIN 17 115 -standardissa määritettyjen terästen seosainepitoisuudet. [1]

Nimi	Seostus [p%]										
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Cu	Mo	Ni
15Mn4	0,12-0,18	≤ 0,25	0,85-1,15	≤ 0,025	≤ 0,025	0,025-0,05	≤ 0,012	-	≤ 0,25	-	-
18Mn4	0,15 - 0,21	≤ 0,25	0,85-1,15	≤ 0,025	≤ 0,025	0,025-0,05	≤ 0,012	-	≤ 0,25	-	-
21Mn4	0,18 - 0,24	≤ 0,25	0,85-1,15	≤ 0,025	≤ 0,025	0,025-0,05	≤ 0,012	-	≤ 0,25	-	-
21Mn5	0,18 - 0,24	≤ 0,25	1,10 - 1,40	≤ 0,025	≤ 0,025	0,025-0,05	≤ 0,012	-	≤ 0,25	-	-
21MnSi5	0,18 - 0,24	≤ 0,45	1,10 - 1,40	≤ 0,025	≤ 0,025	0,025-0,05	≤ 0,012	-	≤ 0,25	-	-
24MnSi6	0,21 - 0,27	≤ 0,45	1,35 - 1,65	≤ 0,025	≤ 0,025	0,025-0,05	≤ 0,012	-	≤ 0,25	-	-
27MnSi6	0,24 - 0,3	≤ 0,45	1,35 - 1,65	≤ 0,025	≤ 0,025	0,025-0,05	≤ 0,012	-	≤ 0,25	-	-
15CrNi6	0,12 - 0,18	≤ 0,25	0,40 - 0,70	≤ 0,02	≤ 0,015	0,025-0,05	≤ 0,012	1,35 - 1,65	≤ 0,20	-	1,35 - 1,65
20MnNiCrMo 3-2	0,17 - 0,23	≤ 0,25	0,70 - 1,0	≤ 0,02	≤ 0,015	0,025-0,05	≤ 0,012	0,4 - 0,60	≤ 0,20	0,15 - 0,25	0,40 - 0,70
20MnNiCrMo 3-3	0,17 - 0,23	≤ 0,25	0,70 - 1,0	≤ 0,02	≤ 0,015	0,025-0,05	≤ 0,012	0,4 - 0,60	≤ 0,20	0,15 - 0,25	0,70 - 0,90
23MnNiCrMo 5-2	0,20 - 0,26	≤ 0,25	1,10 - 1,40	≤ 0,02	≤ 0,015	0,025-0,05	≤ 0,012	0,4 - 0,60	≤ 0,20	0,20 - 0,30	0,40 - 0,70
23MnNiCrMo 5-3	0,20 - 0,26	≤ 0,25	1,10 - 1,40	≤ 0,02	≤ 0,015	0,025-0,05	≤ 0,012	0,4 - 0,60	≤ 0,20	0,20 - 0,30	0,70 - 0,90
23MnNiMoCr 5-4	0,20 - 0,26	≤ 0,25	1,10 - 1,4	≤ 0,02	≤ 0,015	0,025-0,05	≤ 0,012	0,4 - 0,60	≤ 0,20	0,50 - 0,60	0,90 - 1,10

Taulukosta 2 ilmenee DIN 17 115 -standardissa olevien terästen mekaaniset ominaisuudet, kuten murto-venymä, myötö- ja murtolujuus sekä pienin sallittu päästölämpötila. Vertailtaessa laatuterästen ja jaloterästen seostusta voidaan huomata, että standardissa määritetyt jaloteräokset sisältävät nikkeliä, molybdeeniä ja kromia. Yhdessä nämä seosaineet parantavat voimakkaasti teräksen karkenevuutta, iskutheyttä ja väsymisen kesto. Näin ollen verrattaessa 23MnNiCrMo5-4- ja 23MnNiCrMo5-4+V-terästen mekaanisia ominaisuuksia muiden standardissa määritettyjen terästen ominaisuuksiin voidaan huomata, että ominaisuudet ovat paremmat kuin muilla. [1] Siksi nämä 23MnNiCrMo5-4- ja 23MnNiCrMo5-4+V-teräokset soveltuvatkin luokan 100 sekä 80 seoskettinkien valmistukseen [2]. Teräksen 23MnNiMoCr5-4+V seostus on muuten samanlainen kuin taulukossa 1 nähtävän 23MnNiMoCr5-4-teräksen, mutta siihen on lisätty 0.065 p% vanadiumia [3].

Taulukko 2. DIN 17 115 -standardissa määritettyjen terästen mekaaniset ominaisuudet ja pienimmät päästölämpötilat. [1, 3]

Nimi	Terästyyppi	Päästölämpötila min. [°C]	Mekaaniset ominaisuudet 20 < d ≤ 40		
			Myötölujuus [Mpa]	Murtolujuus [Mpa]	Murtovenymä [%]
15Mn4	Laatuteräs	400	360	520	13
18Mn4		400	385	550	12
21Mn4		400	510	680	12
21Mn5		400	720	900	12
21MnSi5		400	720	900	11
24MnSi6		400	740	930	10
27MnSi6		400	780	970	10
15CrNi6	Jaloteräs	450	945	1050	10
20MnNiCrMo3-2		450	-	-	-
20MnNiCrMo3-3		450	-	-	-
23MnNiCrMo5-2		450	990	1050	10
23MnNiCrMo5-3		450	1020	1130	10
23MnNiMoCr5-4		450	1060	1180	10
23MnNiMoCr5-4 +V		400	1100	1250	10

Karkaisussa käytetty austenitointilämpötila katsotaan DIN 17 115 -standardista, jonka mukaan jaloteräkset tulee karkaista hehkuttamalla terästä 880 celsiusasteen lämpötilassa ennen sammuttamista vedessä. [1]

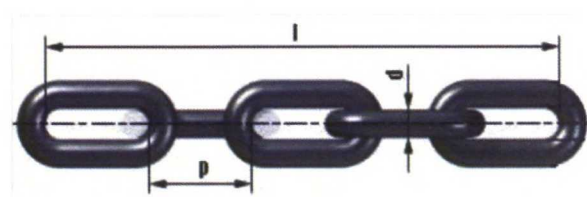
2.1 Käyttö

DIN 17 115 -standardissa määriteltyjä teräksiä 23MnNiCrMo5-4 ja 23MnNiCrMo5-4+V käytetään teollisuudessa raskaiden DIN EN 818-1 -standardin luokan 10 hitsattujen kettinkien valmistukseen. Muita standardissa määritettyjä, vähemmän seostettuja teräksiä käytetään standardien DIN EN 818-2 luokan 8 ja DIN EN 818-3 luokan 4 kettinkien valmistuksessa. Näistä erityisesti luokan 10 ja luokan 8 kettingit soveltuvat lähes kaikissa kokoluokissa raskaan kaivosteollisuuden nostokettingeiksi ja laivateollisuuden ankkurikettingeiksi. Luokan 4 kettinkejä käytetään sen sijaan yleiskettinkinä, eivätkä nämä kettingit sovellu nostotarkoituksiin National Association of Chain Manufacturersin (NACM) mukaan. [1, 3, 4] Taulukosta 3 ilmenee, kuinka luokan 10 kettinki eroaa ominaisuuksiltaan luokan 8 kettingistä [5]. Yleissääntönä voidaan pitää, että luokan 10 kettingin lujuusarvojen tulisi olla 25 % suurempia kuin luokan 8 kettingin arvojen. [3, 5]

Taulukko 3. Luokan 10 ja 8 kettinkien ominaisuuksien vertailu. [5]

Ominaisuus	ENORM (EN 818-1 luokka 10)	JDT (EN 818-2 luokka 8)
Ketjun laatu	Vastaa standardin EN 818 luokkaa 10	Vastaa standardia EN 818-2 ja on direktiivin 98/37EC mukainen
Maks. työjännitys	250 N/mm ²	210 N/mm ²
Myötölujuus	625 N/mm ² ; vastaa 2,5 kertaa ketjun kantavuutta	600 N/mm ² ; vastaa 2,5 kertaa ketjun kantavuutta
Murtolujuus	1000 N/mm ² ; vastaa neljä kertaa ketjun kantavuutta	800 N/mm ² ; vastaa neljä kertaa ketjun kantavuutta
Murtovenymä	min. 20 %	min. 20 %
Ketjun vapaaliike, eli miten paljon linkki saa liikkua toisen linkin sisällä	80 % linkin nimellishalkaisijasta (d) kuva 1	80 % linkin nimellishalkaisijasta (d) kuva 1
Käyttölämpötila	maks. 400°C	maks. 400°C

Erikokoisille ketteille on kettinkiluokkien ja kettingin mekaanisten ominaisuuksien tarkkaa määrittämistä varten määritetty suurimmat mahdolliset työkuormat sekä myötö- ja murtolujuudet. Tätä varten kettinkien koko määritellään linkkien etäisyyden (p) ja linkkien paksuuden (d) avulla. Kuva 1 ilmentää, mistä kohdin nämä arvot olisi ketjusta määritettävä. [6]



Kuva 1. Kettingin koon määrittäminen linkkien etäisyyden (p) ja halkaisijan (d) avulla. [6]

Taulukosta 4 voidaan nähdä, miten DIN 17 115 -standardissa määritetyistä teräksistä valmistettujen kettinkien mekaaniset ominaisuudet muuttuvat eri luokkien ja kettingin koon muuttuessa. Myös terästen 23MnNiCrMo5-4 ja 23MnNiCrMo5-4+V runsaahko seostus tuottaa selvästi lujempaa kettinkiä. Eri kettinkiluokkien ominaisuuksien erotus on 25 prosenttia. Kantavuudella tarkoitetaan suurinta mahdollista painoa, jonka kettinki kestää kohtisuorassa jännityksessä. Myötövoimalla tarkoitetaan voimaa, joka ketjun on vähintään kestävä ilman pysyvän muodonmuutoksen syntymistä. Murtovoima on pienin ketjun rikkoutumiseen vaadittu voima. Näistä suureista vain kantavuutta tulisi käyttää suunnittelun ja kettinkien vertailun aikana. [6, 7, 8]

Taulukko 4. Erikokoisten kettinkien mekaanisten ominaisuuksien vaihtelu luokan 10, 8 ja 4 välillä. [6, 7, 8]

EN 818-1, luokka 10				
Koko d) x p) [mm]	Kantavuus [t]	Myötövoima [kN]	Murtovoima [kN]	Paino [kg/m]
6 x 18	1,4	35,3	56,5	0,8
8 x 24	2,5	62,8	101,0	1,5
10 x 30	4,0	98,2	157,0	2,3
13 x 39	6,7	166,0	265,0	3,9
16 x 48	10,0	251,0	402,0	5,8
18 x 54	12,5	318,0	509,0	7,4
22 x 66	19,0	475,0	760,0	11,0

EN 818-2, luokka 8				
Koko d) x p) [mm]	Kantavuus [t]	Myötövoima [kN]	Murtovoima [kN]	Paino [kg/m]
6 x 18	1,12	28,3	45,2	0,80
8 x 24	2,0	50,3	80,4	1,40
10 x 30	3,15	78,5	126,0	2,20
13 x 39	5,3	133,0	212,0	3,80
16 x 48	8,0	201	322	5,7
18 x 54	10	254	407	7,3
22 x 66	15	380	608	10,9

EN 818-3, luokka 4				
Koko d) x p) [mm]	Kantavuus [t]	Myötövoima [kN]	Murtovoima [kN]	Paino [kg/m]
6 x 18	0,56	14,2	22,6	0,8
8 x 24	1	25,2	40,2	1,4
10 x 30	1,6	39,8	63	2,2
13 x 39	2,65	53,1	106	3,8
16 x 48	4	80,4	161	5,7
18 x 54	5	102	204	7,3
22 x 66	7,5	152	304	10,9

Seuraavassa luvussa käsitellään NACM:n määrittelemiä kettinkilaatuja, eli tarkemmin sanottuna sitä, minkä laatuaisia DIN EN 818 -standardin luokan 10, 8 ja 4 kettingit ovat ja mihin käyttötarkoitukseen ne sopivat.

2.1.1 Kettinkiluokat

Yhdysvaltalainen National Association of Chain Manufacturers on luonut hitsatuille kettingeille laatuluokittelujärjestelmän, jonka avulla eri kettingit on helppo jakaa eri käyttötarkoituksiin. Tämä laatuluokittelujärjestelmä perustuu yksinkertaisuudessaan yhdistyksen luomille taulukoille, joihin kettingin mekaanisia ominaisuuksia verrataan. Kaikki laatuluokan kettingit tulee hitsata käyttäen joko sähköistä tai kaasuhitsausmenetelmää. Tässä järjestelmässä kettingit jaetaan yhdeksään eri luokkaan, joiden määritelmät esitellään taulu-

kossa 5. Ketjuun käytettävän teräksen seostus on määrittelyssä annettuja ohjeita lukuun ottamatta täysin valmistajan päätettävissä. [2]

Taulukko 5. NACM:n määrittelemät hitsattujen kettinkien laatuluokat. [2]

Laatuluokat	Määritelmä
Laatu 100 seoskettinki	Parhaan laatuluokan ja suurimman lujuuden kuumamuokatut seosteräskettingit. Soveltuvat useimpiin nostolaiteratkaisuihin ja kuormien kantoon. Teräksessä saa olla hiiltä maks. 0,35 %, fosforia maks. 0,025 % ja rikkiä maks. 0,025 %. Nikkeliä teräksessä tulee olla min. 0,4 %, kromia 0,4 % ja molybdeenä 0,15 %.
Laatu 80 seoskettinki	Parhaan laatuluokan ja suuren lujuuden kuumamuokatut seosteräskettingit. Soveltuvat nostolaiteratkaisuihin ja kuormien kantoon. Teräksessä saa olla hiiltä maks. 0,35 %, fosforia maks. 0,025 % ja rikkiä maks. 0,025 %. Nikkeliä tulee olla min. 0,4 % ja joko kromia 0,4 % tai molybdeenä 0,15 %.
Laatu 70 kuljetuskettinki	Korkealaatuiset ja korkean lujuuden kuumamuovatut hiiliteräskettingit. Soveltuvat kuormien kiinnittämiseen mutta eivät nostolaiteratkaisuihin tai kuormien kannattelemiseen.
Laatu 43 korkealuokkakettinki	Hiiliteräskettingit rakennus-, puu-, viljely- ja raskasteollisuuden käyttöön. Eivät sovellu nostolaiteratkaisuihin tai kuormien kannattelemiseen.
Laatu 30 Yleiskettinki	Yleiskäyttöön tarkoitetut hiiliteräskettingit, jotka eivät sovellu kuormien kannattelemiseen. Teräksessä saa olla hiiltä maks. 0,35 %, fosforia maks. 0,04 % ja rikkiä maks. 0,04 %.
Konekettinki	Lyhytlinkkiset suorat tai kääntyvät yleiskonekettingit, jotka eivät sovellu kuormien kannattelemiseen. Teräksessä saa olla hiiltä maks. 0,35 %, fosforia maks. 0,04 % ja rikkiä maks. 0,04 %.
Kelakettinki	Pitkälinkkiset suorat tai kääntyvät hiiliteräksestä valmistetut yleiskettingit, jotka eivät sovellu kuormien kannattelemiseen. Teräksessä saa olla hiiltä maks. 0,35 %, fosforia maks. 0,04 % ja rikkiä maks. 0,04 %.
Linkkikettinki	Lyhyt- ja leveälinkkiset hiiliteräksestä valmistetut kettingit, jotka eivät sovellu tai taivu. Eivät sovellu kuormien kannattelemiseen. Teräksessä saa olla hiiltä maks. 0,35 %, fosforia maks. 0,04 % ja rikkiä maks. 0,04 %.
Ruostumaton kettinki	Ruostumattomasta teräksestä valmistetut teräskettingit ruoka-, kemia- ja meriteknisen teollisuuden tarpeisiin. Osaa tämän luokan kettungeistä voi käyttää nostolaiteratkaisuissa ja kuormien kannattelemiseen. Teräksen tulee olla 300-sarjan austeniittista ruostumatonta terästä.

Taulukossa 5 ilmoitettujen vaatimusten lisäksi ketjujen tulee täyttää laatuluokituksessa eriteltävät mekaaniset vaatimukset. Tosin koska mekaaniset ominaisuudet riippuvat ketjun paksuudesta, samasta kettinkiluokasta voi tehdä useamman eri laatuluokan ketjuja. Taulukossa 6 nähdään luokan 100 seoskettinkien, luokan 80 seoskettinkien ja luokan 30 kelakettinkien vaatimukset. [2]

Taulukko 6. Seoskettinkien vaatimukset luokassa 100 ja 80 sekä kelakettinkien vaatimukset luokassa 30. [2]

Seoskettinkien vaatimukset (luokka 100)			
Halkaisija p [mm]	Kantavuus [t]	Myötövoima [kN]	Murtovoima [kN]
5.5	1,22	23,8	47,6
8	2,6	51	102
10	4	79	158
13	6,8	134	268
16	10,3	201	402
20	16	315	630
22	19,4	381	762

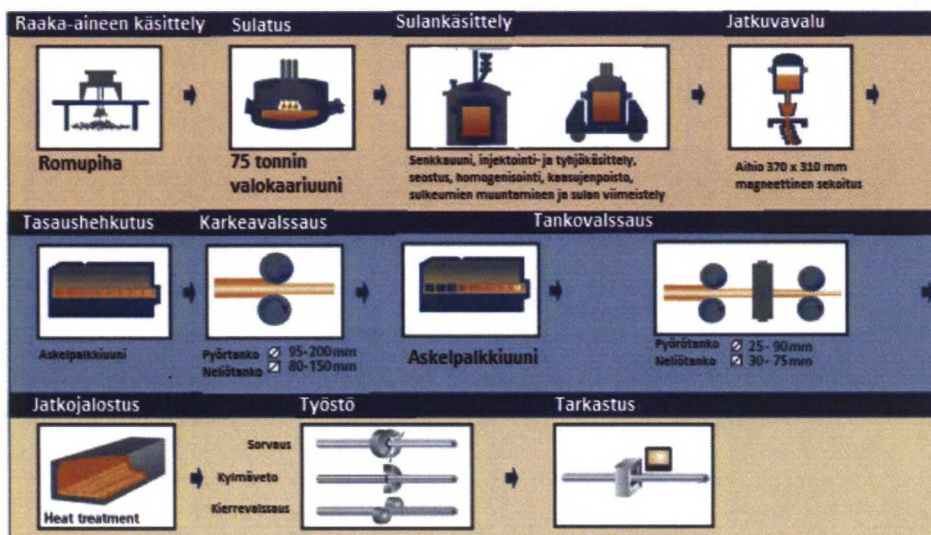
Seoskettinkien vaatimukset (luokka 80)			
Halkaisija p [mm]	Kantavuus [t]	Myötövoima [kN]	Murtovoima [kN]
5.5	0,97	19	38
8	2	40,3	80,6
10	3,2	63	126
13	5,4	107	214
16	8,2	161	322
20	12,8	252	504
22	15,5	305	610

Kelakettinkien vaatimukset (luokka 30)			
Halkaisija p [mm]	Kantavuus [t]	Myötövoima [kN]	Murtovoima [kN]
5.5	0,365	7,2	14,4
8.4	0,860	16,9	33,8
10	1,2	23,6	47,2
13	2,03	40	80
16	3,13	61,3	122,6
20	4,8	94,3	188,6
22	5,81	114,1	228,2

Vertaamalla taulukossa 6 ilmoitettuja vaatimuksia taulukosta 5 löytyviin luokkien 10, 8 ja 4 kettinkien ominaisuuksiin ilmenee, että luokan 4 kettingit soveltuvat hyvin laadun 30 kelakettingeiksi. Luokan 8 kettingit sen sijaan täyttävät laadun 80 seosketjujen vaatimukset, ja luokan 10 kettingit täyttävät luokan 100 seoskettinkien vaatimukset. Tämä on loogista, sillä luokan 10 kettinkien valmistukseen käytetään lujimpia DIN 17 115 -standardista löytyviä 23MnNiCrMo5-4- ja 23MnNiCrMo5-4+V-teräksiä, joiden seostus johtaa hyvään iskusitkeyteen ja väsymisen kestoan. [2, 6, 7, 8, 9]

3 Terästen 23MnNiCrMo5-4 ja 23MnNiCrMo5-4+V valmistusprosessi

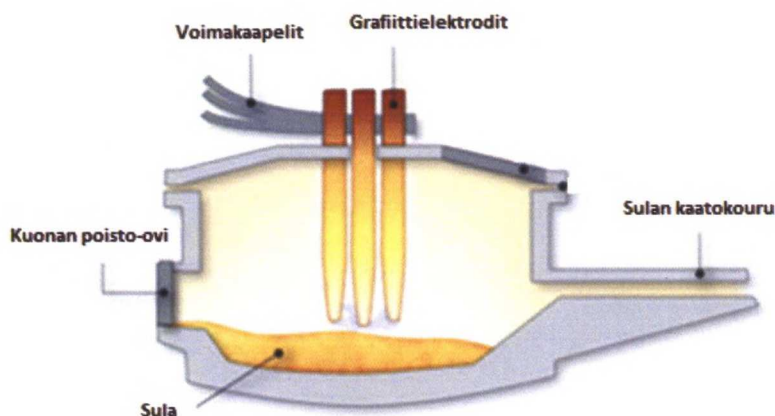
Tässä luvussa käsitellään terästen 23MnNiCrMo5-4 ja 23MnNiCrMo5-4+V valmistusprosessia Ovakon Imatran tehtaalla. Terästen valmistukseen käytetään kierrätysromua sen energiatehokkuuden takia. [10] Kuvassa 2 esitetään Ovakon Imatran tehtaan teräksen valmistuksessa käytetty prosessikaavio, jonka pohjalta tämän luvun jako on tehty. [11] Aluksi esitellään aihoiden valmistukseen käytetty jatkuvavaluprosessi. Seuraavaksi luvussa käsitellään valanteiden valmistusta seuraavia kuumamuokausprosesseja, niiden vaikutuksia teräksen rakenteeseen ja erikseen karkea- ja tankovalssausta. Viimeisenä luvussa käsitellään ketteringin takomisprosessia.



Kuva 2. Ovakon Imatran tehtaan teräksen valmistuksen prosessikaavio. [11]

3.1 Teräksen valmistus

Teräksen valmistus alkaa romun sulatuksella valokaariuunissa, jossa sulatukseen tarvittava lämpö saadaan aikaiseksi sähköllä. Valokaariuunissa on matalaemäksisesti vuorattu maljamainen uunikammio, kammion päälle asettuva holvi ja holvin läpi menevät grafiittisauvaelektrodit. [10] Imatralla käytössä olevan valokaariuunin panoskoko on 75 tonnia ja sen tap-to-tap-aika on tunti ja 15 minuuttia [11]. Kuvassa 3 on kaavakuva valokaariuunista [12].



Kuva 3. Valokaariuunin kaavakuva. [12]

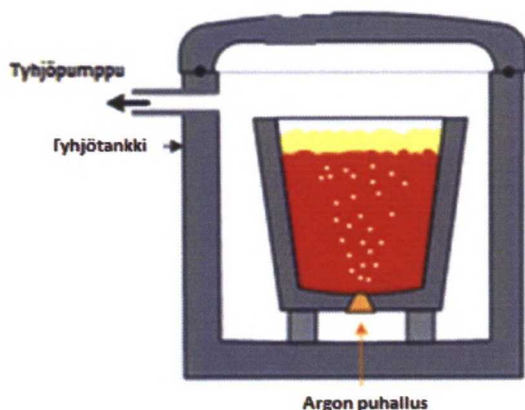
Ennen itse sulattamista on tyypillistä, että romua esilämmitetään 200 celsiusasteeseen kosteuden poistamiseksi valokaariuunin tuottamilla savukaasuilla. Esilämmitys tehostaa prosessia pienentämällä kokonaisenergian kulutusta ja lyhentämällä prosessiin menevää aikaa. Lisäksi se pienentää elektrodien ja uuni-vuoraukseen kohdistuvaa rasitusta [13]. Esilämmityksen jälkeen sauvojen lävitse ohjataan sähköenergiaa, millä saadaan aikaiseksi sulamiseen vaadittu lämpöenergia valokaaren muodostuessa elektrodien ja romun välille. Valokaarien tuottaman korkean lämpötilan (4000–6000 °C) takia lämpöenergia siirtyy tehokkaasti romuun. Prosessin suurimman mahdollisen tehokkuuden takia on tärkeää pitää panoksen ja elektrodien välinen etäisyys oikeana. [10]

Valokaariuunissa tehdään sulatuksen yhteydessä myös sulan mellotus haluttuun hiilipitoisuuteen puhaltamalla sulaan teräkseen happea [10]. Hiilipitoisuuden säätämisen lisäksi se saa aikaan kuonan kuohumista ja haitallisten seosaineiden, kuten fosforin ja rikin, kuonautumista. Kuonan kuohuminen parantaa prosessin termistä hyötysuhdetta helpottamalla energiansiirtoa metallisulaan. [13] Kun sulan hiilipitoisuus on saatu halutuksi, kaadetaan se senkkaan, johon lisätään kuonanmuodostajia. Tyypillisiä kuonanmuodostajia ovat kalkki ja teräksen tiivistämiseen käytetyt voimakkaat hapensitojat, kuten pii ja alumiini. Teräksen tiivistämisellä tarkoitetaan, että hapensitojia lisätään, kunnes kaasunaloita ei synny teräksen jäähtymisen aikana. Sulaan teräkseen voidaan lisätä tässä vaiheessa myös kuonanmuodostajana piimangaania. Kuonakerroksen muodostaminen sulan teräksen päälle on tärkeä osa prosessia, sillä se suojelee terässulaa hapettumiselta. [10]

Kuonanmuodostajien lisäämisen jälkeen seuraa sulan ominaisuuksien hienosäätäminen ennen valamista. Tätä vaihetta kutsutaan toisio- tai sekundäärimetallurgiaksi. Sulan muokkaamisen tavoitteena on poistaa siinä olevat haitalliset kaasut ja seosaineet, muokata siinä olevia sulkeumia, homogenisoida ja säätää sen lämpötila valuun sopivaksi. Näiden tavoitteiden saavuttamiseksi käytetään sekundäärimetallurgiassa tyhjäkäsittelylaitteita ja vielä tarvittaessa seosaineiden syöttämistä senkkauunissa tarkistusanalyysin perusteella. [14]

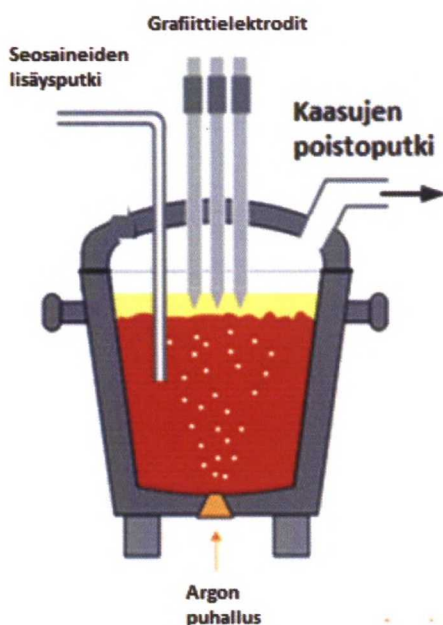
Prosessin alussa terässula viedään tyhjäkäsittelyyn. Imatralla tämä tehdään tankkivakuuimimenetelmällä, joka havainnollistetaan kuvassa 4 [10, 14]. Tyhjäkäsittelyn aikana sulaa terästä huuhdellaan pohjalta puhaltamalla.

letun argonin avulla. Argonpuhalluksen tavoitteena on sekoittaa sulaa, jotta sen rakenne tulee mahdollisimman homogeeniseksi [14]. Kaasujen poistuessa sulasta kaasukuplina ne huuhtelevat siinä olevia sulkeumahiukkasia mukanaan pinnalla olevaan kuonaan. Käsittelyn aikana tapahtuu myös niin sanottua tyhjömellotusta, jolloin sulaan liuennut happi muodostaa hiilen kanssa hiilimonoksidikuplia. Yleensä tyhjökäsittely vie 20–40 minuuttia. Kaikkia sulassa olevia kaasuja ei saada tässä ajassa poistettua, sillä vaarana on sulan lämpötilan liian suuri lasku tyhjökäsittelyn aiheuttaman lämpöhävikin takia. [15, 16]



Kuva 4. Tankkivakuumlaitteiston kaavakuva. [14]

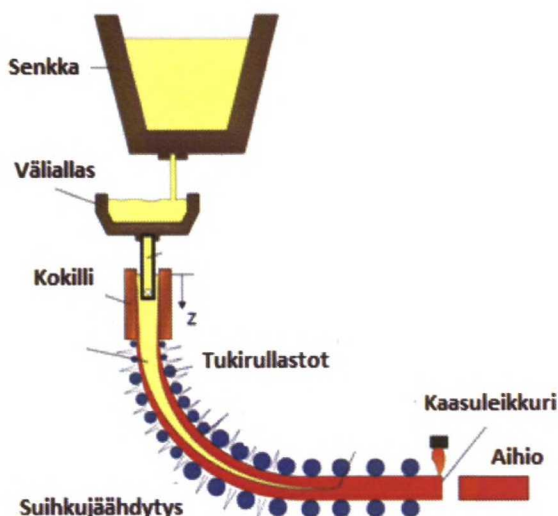
Viimeinen sulaprosessivaihe ennen jatkuvavalmu on senkkauunikäsittely. Senkkauuni (kaavakuva 5) muistuttaa rakenteeltaan valokaariuunia mutta on paljon pienitehoisempi [10, 14]. Sulan sekoitus tapahtuu uunissa induktiivisesti, ja sen avulla saadaan loput deoksidoinnin aiheuttamat sulkeumat nousemaan kuonaan. Sekoituksen lisäksi senkkauunissa on mahdollista suorittaa viimeinen seosaineiden lisäys langansyöttömenetelmällä, jossa sulaan syötetään seosainejauholla täytettyä ohutta teräsputkea. Osa näin lisätyistä seosaineista antaa teräkselle sille halutut ominaisuudet, mutta osan tarkoitus on sitoa itseensä sulassa vielä olevia haitallisia aineita kuten happea, fosforia ja rikkiä. Näin sidotut haitalliset aineet siirtyvät senkkakäsittelyn aikana joko kuonaan tai muodostavat teräkseen vähemmän haitallisia yhdisteitä [10]. Näin toimii muun muassa mangaani, jonka tehtävänä on karkenevuuden ja lujuuden kasvattamisen lisäksi sitoa teräksessä oleva rikki pieniksi ja vaarattomiksi erkaumiksi. Tämä estää suurten ja hauraiden rikkierkaumien muodostumisen raerajoille. [16]



Kuva 5. Senkkauunin kaavakuva. [14]

Senkkauunikäsittelyn jälkeen sula on valmis jatkuvavalettavaksi. Jatkuvavalussa teräs lasketaan senkasta virtausta tasaavan ja kuonan pintaan nousulle aikaa antavan välialtaan kautta vesijäähdytteisen kuparikokillin lävitse. Kokillin pohjana toimii valun alkupuolella kylmäaihio. Valu alkaa kokillin täyttymisen jälkeen. Aihioon tarttumisen estämiseksi on kokilli vetämisen aikana jatkuvassa edestakaisessa liikkeessä. Kokillissa käytetään sekä voiteluaineena että lämmönsiirron tasaamiseksi valupulveria tai öljyä. [10]

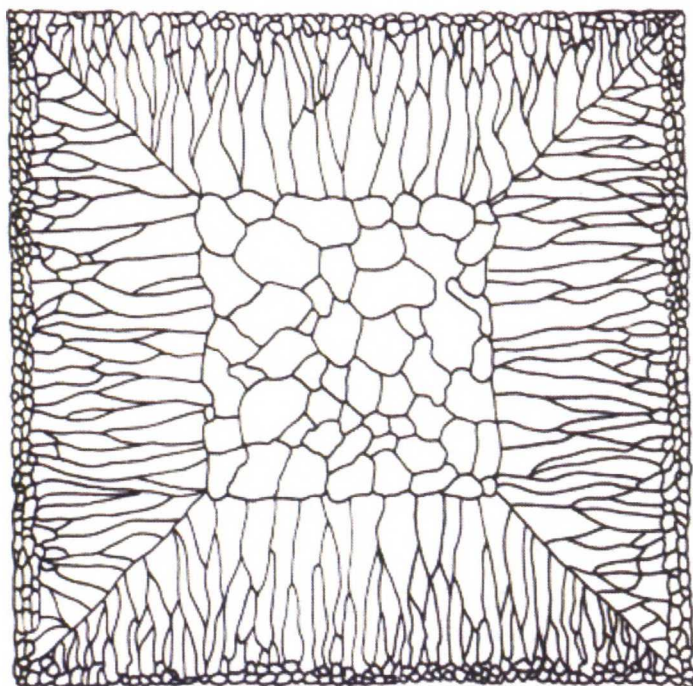
Kiinteä pintakerros estää aihion puhkeamisen ja pullistumisen sulan aiheuttaman paineen vaikutuksesta. Lopullinen valun jähmettyminen tapahtuu vasta kokillin alapuolisessa tukirullasteisessa toisiojäähdytysvyöhykkeessä. Siinä jäähtyminen saadaan aikaiseksi aihion pintaan ohjatulla vesi-ilmasuihkulla. Jäähtymisen jälkeen valunauha paloitellaan esiaihioiksi leikkurilla. [10] Imatralla jatkuvavalu suoritetaan kahdella valukokillilla ja tuloksena saatavan aihion poikkipinta on 310 x 370 neliömillimetriä [11]. Tätä prosessia ilmenetään kuvassa 6 [17].



Kuva 6. Jatkuvavaluprosessin kaavakuva ja jatkuvavalulaitteiston tärkeimmät osat: senkka, väliallas, kokilli, tukirullastot ja suihkujäähdytys. [17]

Väliallas antaa kuonalle aikaa nousta terässulan pinnalle sekä pitää sulan virtauksen tasaisena [10, 11]. Sulan teräksen jähmettyessä alkaa sen tiheys kasvaa. Tilavuuden pieneneminen irrottaa valanteen valumuotin seinästä aihion rakenteen tiheyden kasvaessa. Tilavuuden edelleen pienetessä onton ytimen muodostuminen estetään syöttämällä kokilliin jatkuvasti uutta sulaa. [10, 15]

Valamisen aikana tapahtuva hidas, ulkoa sisäänpäin etenevä jäähtyminen aiheuttaa kappaleeseen mikrorakenteen (kuva 7), josta voidaan tunnistaa kolme eri vyöhykettä. Ensimmäinen näistä vyöhykkeistä on niin kutsuttu pintavyöhyke, jossa rakeet ovat nopean jäähtymisen takia pieniä ja suotautumista ei ole tapahtunut. Toinen vyöhykkeistä on pylväsrakeinen, jossa rakeet kasvavat dendriittimäisesti pitkittäisinä kohti valanteen keskustaa. Tämä vyöhyke syntyy sulan jäähtyessä hitaasti kohti valanteen keskustaa ja sille on tyypillistä voimakas seosaineiden suotautuminen. Viimeistä vyöhykettä, aivan kappaleen keskustaan syntyvää rakennetta, kutsutaan keskustan tasa-akseliseksi vyöhykkeeksi. Tässä rakeet ovat suuria, sillä keskustan hitaan jäähtymisen takia niiden kasvulle on ollut paljon aikaa. Lisäksi kappaleen jäähtymisen edetessä ulkopuolelta sisäänpäin on myös tyypillistä, että loput seosaineet suotautuvat valanteen keskustaa kohti. Tämä johtuu siitä, että seosaineilla on usein suurempi liukoisuus sulassa kuin kiinteässä metallissa. [15, 18]



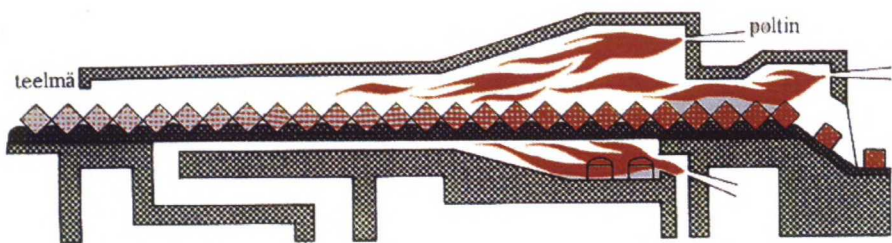
Kuva 7. Valurakenteen kolme eri vyöhykettä: nopeasti jäähtynyt hienorakeinen pintavyöhyke, hitaasti jäähtynyt pylväsvyöhyke ja keskustan suurirakeinen vyöhyke, jossa voidaan havaita voimakasta suotautumista. [15]

Valanteen kannalta olisi edullista, että rakenteen keskustassa oleva tasa-akselinen vyöhyke olisi kaikkein suurin. Tätä aluetta voidaan kasvattaa muun muassa pienellä jäähtyvän sulan yllimmäällä ja tehokkaalla sähkömagneettisella sekoituksella. Teräkselle hyödyllisten seosaineiden suotautumisen lisäksi rakenteessa voi valamisen aikana tapahtua myös haitallisten aineiden kuten rikin ja fosforin erkautumista sekä happi- ja vetymolekyylien kerääntymistä kaasukupliksi. Nämä voivat aiheuttaa teräkseen valssauksen aikana pintavi-koja. [15] Valanteen sisäisiä valuvirheitä voidaan rajoittaa myös valamisen aikaisella kevytreduktiolla. Täl-löin valssataan liikkuvien tukirullien avulla jäähtymishetkellä, mikä puristaa keskustan huokoisen alueen kiinni. [18]

Seuraavassa luvussa käsitellään teräkselle tehtävää kuumamuokkausta, joka tehdään valamisen jälkeen useassa eri vaiheessa. Muovautumisen lisäksi aihion rakenteessa tapahtuu kuumamuokkauksen aikana rekristallisaatiota, joka pienentää teräksen raekokoa. Ensimmäinen muokkauksen vaihe on teelmän kar-keavalssaus, jota seuraa lopullisen muodon antava tankovalssaus.

3.2 Kuumamuokkaus

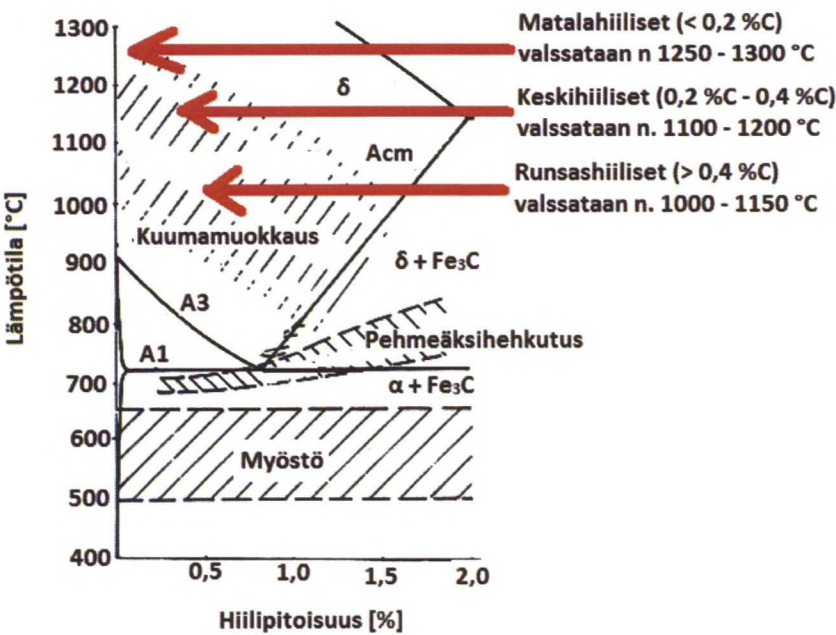
Ennen jäähtymistä valanteista katkaistaan noin kuusi metriä pitkiä bloomeja [19]. Katkaisun jälkeen bloomit kuumennetaan valssauslämpötilaan askelpalkkiuunissa. Askelpalkkiuuni toimii siten, että bloomit etenevät linjastossa välillä hetkeksi pysähtyen uunin lävitse. Bloomien pintalämpö on uuniin laitettaessa noin 800 celsiusastetta. Uunissa ne ovat noin kolme tuntia, jonka jälkeen aihoiden pintaan muodostunut hilse pois-tetaan 200 baarin korkeapainepesurilla. Ennen valssauksen aloittamista teelmien lämpötila on noin 1200 celsiusastetta [11, 19]. Askelpalkkiuunin kaavakuvan voi nähdä kuvassa 8 [10].



Kuva 8. Askelpalkkiuunin kaavakuva, jossa teelmät etenevät välillä hetkeksi pysähtyen uunin lävitse. [10]

3.2.1 Kuumamuokkauksen aiheuttamat rakenteelliset muutokset

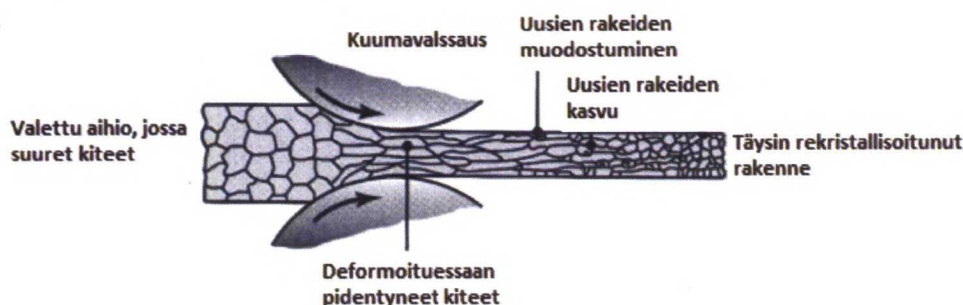
Kuumamuokkauksen tavoitteena on teelmien muovaamisen lisäksi muokata terästä tasalaatuisemmaksi hienontamalla valamisen aikana aihioon syntyneitä sulkeumia ja suotaumia [18]. Lisäksi korkea lämpötila yhdistettynä rakenteen muokkaukseen käynnistää teelmässä rakenteen rekristallisaation. [20, 21] Ensimmäiset metallurgisesti merkittävät ilmiöt tapahtuvat teelmässä jo muokkausta edeltävässä kuumennusvaiheessa. Nämä ilmiöt ovat austeniittirakeiden syntyminen ja rakenteen homogenisoituminen. [10, 19, 22] Kuvassa 9 nähdään, miten kuumamuokkauksessa käytetty lämpötila vaihtelee teräksen hiilipitoisuuden mukaan. Mitä pienempi hiilipitoisuus on, sitä korkeammassa lämpötilassa muokkaus tulee tehdä.[23]



Kuva 9. Teräksen hiilipitoisuuden vaikutus kuumamuokkauslämpötilaan. [23]

Teräksen lämpötila ei prosessin aikana juurikaan alene A_3 -lämpötilan alapuolelle, sillä valssipistot synnyttävät rakenteeseen muokkauslämpöä. Tästä johtuen teräs pysyy rekristallisaatiolämpötilan yläpuolella koko valssauksen ajan ilman ylimääräistä lämmitystä.[18] Valssauksen kuluessa rakenteen poikkipinta-ala alkaa pienetä ja sen rakeet asettuvat valssauksen suuntaisiksi (kuva 10). Plastinen muodonmuutos kasvattaa teräksen dislokaatiitiheyttä ja johtaa termodynaamisesti metastabiiliin rakenteen syntymiseen. Energian va-

rastoituessa rakenteeseen dislokaatioiden muodossa muokkauksen aiheuttamat rakenteelliset muutokset pyrkivät peruuntumaan heti, kun se on kineettisesti mahdollista. [18, 22]



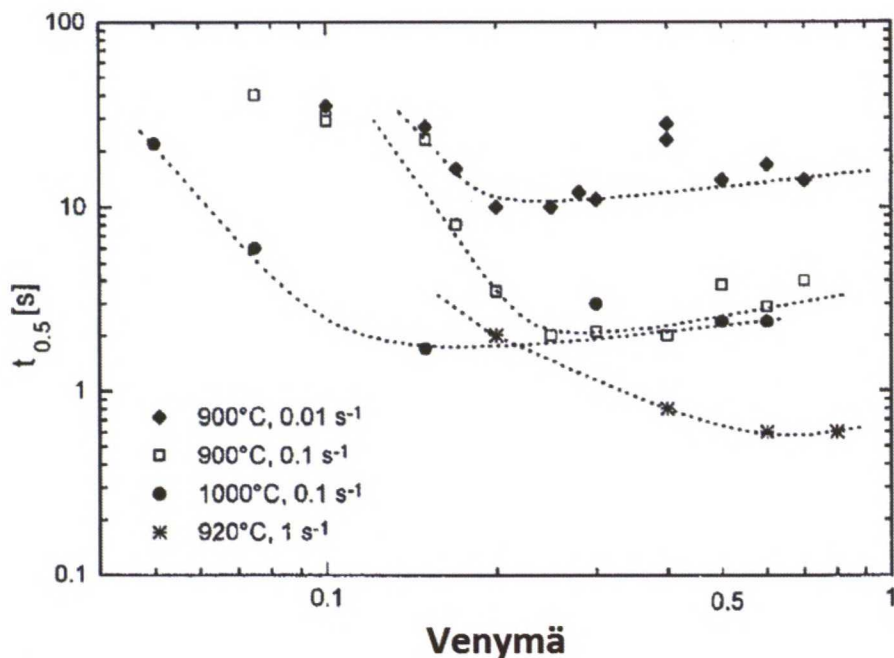
Kuva 10. Kuumavalssauksen vaikutus jatkuvavaletun kappaleen mikrorakenteeseen. Prosessin kuluessa valssausrakenteen suuret kiteet alkavat deformatua ja pidentyä valssausuuntaa kohti. Kappaleen dislokaatiitiheys kasvaa hitaasti ja lopulta kappaleen rekristallisaatio alkaa. [18]

Kuumamuokausprosessissa rakenteen rekristallisaatio tapahtuu joko dynaamisena muokkauksen aikana tai staattisena muokkauksen jälkeen. Dynaamista rekristallisaation alkamista edesauttaa korkea lämpötila, voimakas läpituken muodonmuutos ja pieni pinousvian pintaenergia. [9, 18, 22] Kriittisin näistä tekijöistä on kriittisen venymän (ϵ_c) ylittyminen. Jos tämä ylittyy valssipiston tai useiden perättäisten valssipistojen summana, alkaa rakenteen dynaaminen rekristallisaatio. Jos näin alkanut rekristallisaatio ei ehdi edetä loppuun asti valssipiston aikana, jatkuu rekristallisaatio tällöin valssipiston jälkeen. Tällöin rekristallisaatiota kutsutaan metadynaamiseksi. Kriittisen venymän jälkeen tapahtunut muokaus ei vaikuta metadynaamisella rekristallisaatiolla saavutettavaan raekokoon, vaan se riippuu vain kriittisestä venymästä. [22]

Staatinen rekristallisaatio alkaa vasta kuumamuokkauksen jälkeen. Se vaatii alkaakseen korkean lämpötilan ja muokkauksen rakenteeseen varastoimaa energiaa. Toisin kuin dynaaminen rekristallisaatio se ei vaadi tapahtuakseen kriittisen venymän arvon ylittämistä vaan jo pienempikin muokaus voi aloittaa reaktion. Staattisella rekristallisaatiolla saavutettavaan raekokoon vaikuttaa myös alkuperäinen kappaleen raekoko ja koko muokkauksessa kertynyt venymä. Rekristallisaation etenemisen mallintamiseen käytetään usein Avrami-yhtälöä (yhtälö 1). [22]

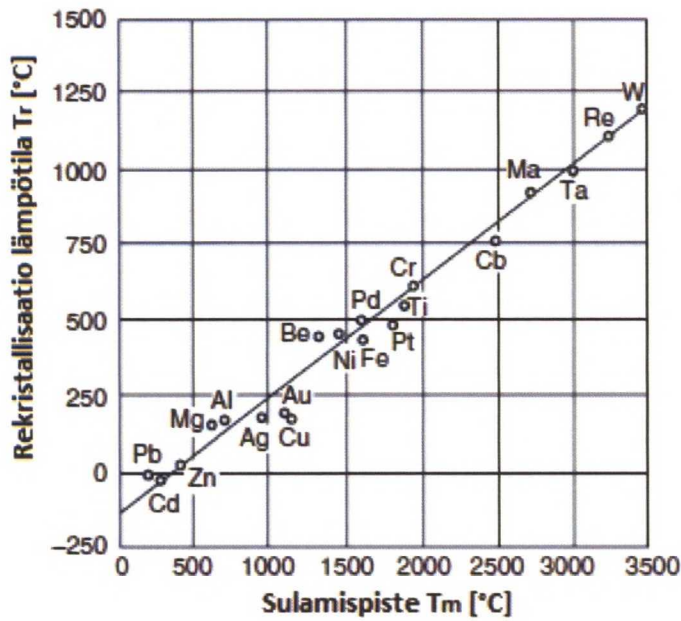
$$X_v = 1 - \exp \left(\ln(1 - X) \left(\frac{t}{t_x} \right)^n \right), \quad (1)$$

jossa X_v on rakenteessa tietyssä ajassa t_x rekristallisoituvuus, X on rakenteen tunnettu rekristallisaation osuus ja t on tunnettuun rekristallisoitumiseen mennyt aika. Tällä yhtälöllä voidaan laskea rekristallisoituneen rakenteen osuus ja aika, jotka vaaditaan rakenteen 50 prosenttiseen rekristallisoitumiseen. Staattisen ja metadynaamisen rekristallisaation ero voidaan nähdä hyvin vertailemalla tätä Avrami-yhtälöstä määritettyä $t_{0,5}$ -arvoa. [22] Kuvasta 11 käy ilmi, miten $t_{0,5}$ pienenee venymän kasvaessa rekristallisaation ollessa staattista, kunnes se saavuttaa kriittisen venymän (ϵ_c). Kuvasta 11 voidaan huomata, että kriittisen venymäarvon saavuttamisen jälkeen venymän kasvattaminen ei nopeuta enää rekristallisaatiota. [22, 24] Koska staattisessa rekristallisaatiossa saavutettava raekoko riippuu alkuperäisen rakeen koosta, saavutetaan metadynaamisella rekristallisaatiolla usein pienempi raekoko valssattaessa valettua kappaletta. [22]



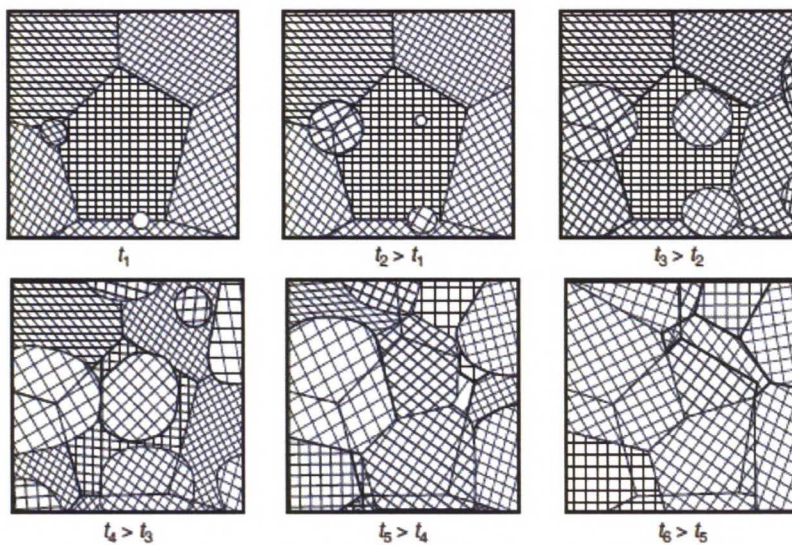
Kuva 11. 50 % rakenteen rekristallisaation saavuttamiseen menevän ajan ja venymän suhde teräksessä, jossa on 0,092 % C, 0,19 % Si ja 0,45 % Mn. [24]

Rekristallisaatiossa rakenteen sisäisen energian pieneneminen ja ominaisuuksien palautuminen tapahtuu rakeiden uusiutumisen kautta. [22] Rekristallisaation käynnistämiseen tarvittava lämpötila riippuu huomattavasti teräksen seosaineista ja erityisesti epäpuhtauksista. Epäpuhtauksien rekristallisaatiota hidastava vaikutus perustuu niiden kykyyn hidastaa dislokaatioiden liikettä. [9,18] Puhtaille metalleille rekristallisaatioon tarvittavan lämpötilan määrittämisessä voidaan yleissääntönä pitää 40–60 prosenttia sulamispisteestä [9, 18]. Tämä rekristallisaatiolämpötilan korrelointi sulamislämpötilan kanssa puhtaille metalleille havainnoidaan kuvassa 12 [9]. Mikro-seosaineiden on myös havaittu pystyvän hidastamaan raerajojen liikkumista, mikä johtaa kuumamuokkauksen aikana tapahtuvan teräksen rekristallisaation hidastumiseen. Tämä mikro-seosaineiden rekristallisaatiota hidastava voiman voimakkuus riippuu niiden liuosatomien koosta, eli voimakkuus kasvaa järjestyksessä mangaani, vanadiini, molybdeeni, titaani ja niobi. [22]



Kuva 12. Rekristallisaatiolämpötilan korrelointi sulamislämpötilan kanssa puhtailla metalleilla. [9]

Rekristallisaation aikana uusia kiteitä alkaa ydintyä raerajoille, erkaumiin ja dislokaatioiden lähetyville. Rekristallisaation edetessä yhä useampia uusia rakeita ydintyy ja aiemmin ydintyneet rakeet jatkavat kasvuaan. [9, 21]. Näin syntyviä rakeita erottavat toisistaan suurenkulmanrajat, joiden orientaatioero θ on suurempi kuin 12° . Kiteiden kasvua kuvaava kaavakuva on esitetty kuvassa 13. Kuvan t_1 -ajanhetki kuvaa matriisia aivan rekristallisaation alkaessa. Ajan kuluessa yhä useampia kiteitä alkaa muodostua ja aiemmin muodostuneet jatkavat kasvuaan. Kiteiden kasvaessa alkavat ne hitaasti sulauttaa pienempiä kiteitä itseensä, ja lopulta koko alkuperäinen kiderakenne on korvautunut uusilla suurilla kiteillä ($t_6 > t_5$). [9]



Kuva 13. Esitys uusien rakeiden syntymisestä rekristallisaation edetessä. t_1 kuvaa tilannetta aivan rekristallisaation alussa ja t_6 rekristallisaation loputtua. [9]

Jos rakeen kasvu pääsee etenemään liian pitkälle esimerkiksi kappaleen liian hitaan jäähtymisen takia, voi kappaleeseen syntyä alkuperäisiä suurempia rakeita. Tällainen raerakenne täytyy usein korjata normalisoidulla, koska muuten tuloksena voi olla haluttua paljon hauraampi rakenne. Tämä pätee erityisesti nuorrutusteräksiin, sillä karkaisussa syntyvä martensiitti perii alkuperäisen austeniitin raekoon. [18, 25]

Rekristallisaation lisäksi rakenteessa voi kuumamuokkauksen aikana tapahtua myös toipumista, mutta sen vaikutus on usein pieni rekristallisaation verrattuna. Toipumisessa rakenteen sisäisen energian pienentäminen ja ominaisuuksien palautuminen tapahtuu muokatun rakenteen puitteissa dislokaatioiden liikkumisen avulla. Tämä on mahdollista, koska kuumamuokkauksen korkea lämpötila helpottaa dislokaatioiden liikkumista, jolloin ne toipumisen edetessä asettuvat matalaenergisimpään asemaan rakenteen sisällä. Tämä johtaa pienenkulmanrajojen syntymiseen rakeiden sisälle ja sisäisen energian pienentymiseen. Koska pienenkulmanrajat syntyvät uudelleenjärjestäytyneistä dislokaatioista, niiden muodostamien rajojen orientatiorokko θ on alle 12° . Toipuminen on staattisen rekristallisaation kanssa kilpaileva prosessi, joka tosin voi myös luoda uusia rekristallisaation tarvitsemia ydintymispaikkoja. [21, 22]

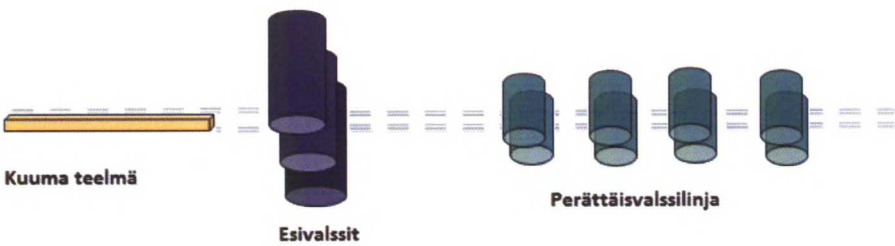
3.2.2 Karkeavalssaus

Ensimmäinen aihioille tehtävä valssausvaihe on nimeltään karkeavalssaus. Nimi tulee siitä, että prosessin läpikäyneen tuotteen läpimitta jää tyypillisesti yli 90 millimetrin. Imatran karkeavalssaamossa on kolme paria valsseja. [10, 11] Imatran Ovakon karkeavalssaamossa aihiot valssataan joko pyörötangoiksi, jotka ovat halkaisijaltaan 90–200 millimetriä tai neliötangoiksi, joiden koko on väliltä 85 x 85 ja 150 x 150 millimetriä [11]. Teelmien ja profiilien valssaus suoritetaan uritetuilla valsseilla ja valssit pyritään suunnittelemaan niin, että kappale saadaan valssattua oikeaan mittaan mahdollisimman vähin pistoin. [10] Näin aihioon saadaan aikaiseksi mahdollisimman läpitunkeva muokkaus, joka hienontaa koko kappaleen raerakennetta [15].

Noin puolet karkeavalssaukseen tulevista aihioista valssataan paksuiksi profiileiksi ja loput 135 x 135 millimetrin kokoisiksi teelmiksi. Niiden pinta- ja sisäviat tarkastetaan. Pinnalta tarkastus tehdään magneettijauhemenetelmällä, sisältä ultraäänien avulla. Tarkastus on automatisoitu. [11] Tarkastetut teelmät viedään odottamaan tankovalssausa, jota varten ne kuumennetaan puolelssatoista tunnissa uudestaan noin 1100 celsiusasteeseen. Kuumennuksen jälkeen hilseily poistetaan 420 baarin korkeapainepesurilla, minkä jälkeen teelmät tankovalssataan. [11, 19]

3.2.3 Tankovalssaus

Imatralla tankovalssauksella tuotetaan joko pyörötankoja, joiden halkaisija on 20–92 millimetriä tai neliötankoja, joiden sivun pituus on 30–80 millimetriä. Valssaus aloitetaan kuumien teelmien esivalssauksella, jossa yhdelle teelmälle tehdään kolmesta seitsemään valssipistoa. [10, 26] Esivalssaus pienentää kappaleen poikkipinta-alaa ja myös hienontaa austenitoitunutta raerakennetta [20]. Pistojen määrä riippuu lopputuotteen dimensioista. Pienemmät tangot vaativat useamman esivalssauspiston, suuremmat tarvitsevat vähemmän esivalssausa. Esivalssauksen jälkeen teelmä etenee valssauslinjaan, jossa on kahdesta kuuteen perättäistä valssia. [10, 11, 26] Esivalssauksessa käytetään Imatralla kolmivalssainta ja perättäislinjastossa parivalssaimia. Kuvassa 14 voi nähdä kaavakuvan valssilinjastosta [11].



Kuva 14. Ovakon Imatran tehtaalla sijaitsevan keskivalssilinjaston kaavakuva. [11]

Taulukossa 7 esitetään kahden loppuhalkaisijaltaan erilaisen (40 ja 60 millimetriä) teelmän valssauksen aikana tapahtuvat mittamuutokset ja reduktiot. Ennen tankovalssauksausta teelmien poikkipinta-ala on 135 x 135 neliömillimetriä. Taulukosta käy ilmi että mitä pienempi loppuhalkaisija tangolle halutaan, sitä useampia esivalssipistoja sille yleensä tehdään. [10, 26]

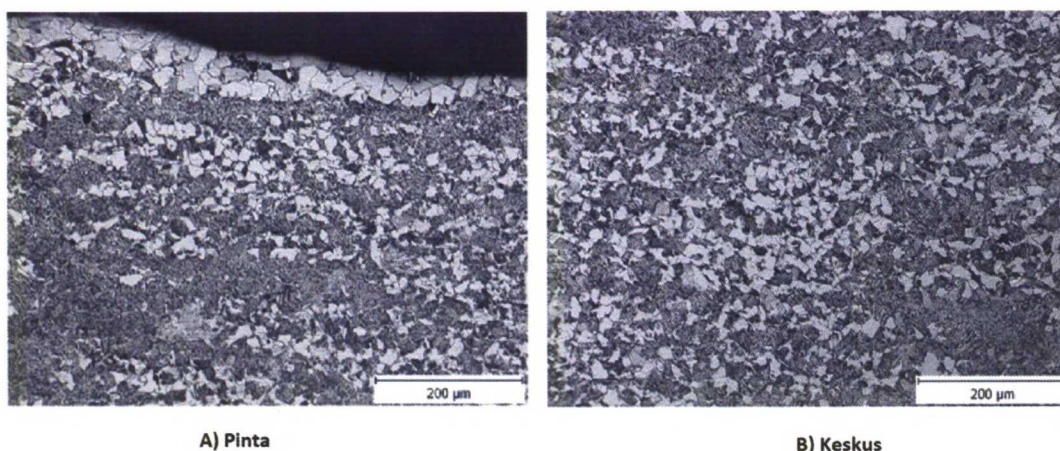
Taulukko 7. Kahden loppuhalkaisijaltaan erilaisen teelmän tankovalssauksen aikana tapahtuvat mittamuutokset ja reduktio molempien teelmien poikkipinta-alan ollessa 135 x 135 mm² ennen valssauksausta. [26]

ø 40	Leveys [mm]	Paksuus [mm]	Reduktio [%]
Seitsemän esivalssauspistoa	77	66	77,68
Ensimmäinen parivalssi	99	34	33,77
Toinen parivalssi	45	57	23,80
Kolmas parivalssi	61	42	0,12
Neljäs parivalssi	40	40	37,55

ø 60	Leveys [mm]	Paksuus [mm]	Reduktio [%]
Viisi esivalssauspistoa	101	78	65,40
Ensimmäinen parivalssi	107	53	28,01
Toinen parivalssi	78	72	0,97
Kolmas parivalssi	81	54.5	21,39
Neljäs parivalssi	60	60	18,45

Tankovalssauksen jälkeen tangot jäähtyvät arinalla noin 950 celsiusasteesta aina 400–500 celsiusasteeseen, minkä jälkeen tangot leikataan halutun pituisiksi. Leikkaus tulee tehdä ennen kuin lämpötila laskee alle 250 celsiusasteen, sillä muuten tankojen päät halkeavat. Tosin jos leikkaus tehdään tangon ollessa liian kuuma, se litistyy leikkauspäästä. [26] Katkaisun jälkeen tangot siirretään tarkastuslinjalle, jossa ne voidaan jäähtymisen jälkeen sekä oikaista että tarkastaa. Tarkastuksessa pintavikojen etsimiseen käytetään pyörivää Circoflux-magneettitarkastusmenetelmää ja sisävikoja etsitään ultraäänitarkastuslaitteella. Jos tarkastuksessa havaitaan tangon pinnassa matalia pintavikoja tai uria, hiotaan kohdat pois käsityönä. Lopuksi tangot niputetaan ja viedään odottamaan toimitusta. [10]

Kappaleessa tapahtuu rekristallisaatiota myös tankovalssauksen aikana, sillä valssaus suoritetaan rekristallisaatio-alueella ja siinä tapahtuva kappaleen muodonmuutos on riittävän suuri rekristallisaation käynnistymiseksi. [15, 18] Tankovalssauksen lämpötilan on havaittu vaikuttavan voimakkaasti tangon eri faasien tilavuusosuuksiin ja rakenteen homogeenisuuteen. Kun loppuvalssauslämpötila on noin 1000 celsiusastetta, 23MnNiCrMo5-2-teräksestä valmistetun tangon keskusta koostuu tasaisesti jakautuneesta ferriitistä, bainiitista ja yksittäisistä martensiittisistä kiteistä.[27] Tangon pinnassa rakenne on sen sijaan ei-toivotun hiilenkadon takia lähes kokonaan ferriittinen. Tarvittaessa tankoa hiekkapuhalletaan ennen sen toimitusta asiakkaalle. [19, 27] Kerrokset voidaan nähdä kuvassa 15, jonka a)-kohdassa mikrorakenne on aivan kappaleen pinnassa ja b)-kohdassa teelmän keskustassa.[27]

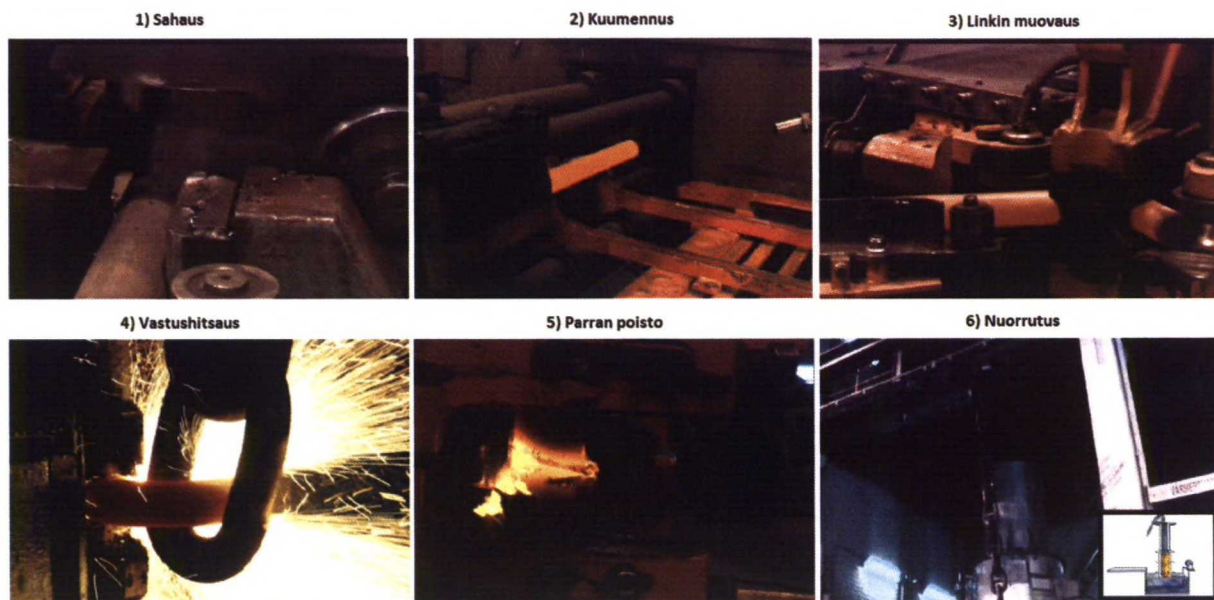


Kuva 15. 1000 celsiusasteen loppulämpötilassa valssattun 23MnNiCrMo5-2-teräksen mikrorakenteen eroavaisuudet teräksen pinnassa ja keskustassa. [27]

Kuumamuokkauksen jälkeen teräs toimitetaan asiakkaalle, joka muovaa siitä kettinkiä ennen nuorrutuskäsittelyä, joka antaa teräkselle sen lopulliset mekaaniset ominaisuudet. Seuraavassa osiossa käsitellään ketjunmuovausprosessia ja sen vaikutusta teräkseen.

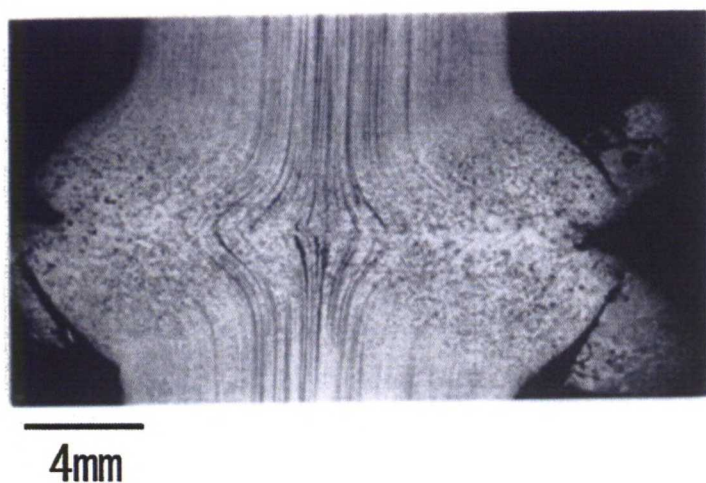
3.3 Kettinginmuovaus

Kettingin valmistus on kuusiosainen prosessi. Aluksi terästangot sahataan halutun kettingin linkin pituisiksi paloiksi ja ne kuumennetaan muovauksen helpottamiseksi teräksen austeniittialueella. Kuumat tangot siirretään taivutusasemalle, jossa ne taivutetaan linkkien muotoon. Taivutuksen aikana jo valmiiksi taivutettu linkki ohjataan 90 asteen kulmassa taivutettavan tangon sisään ja näin jatketaan, kunnes halutun pituinen kettinki on valmis. Taivutuksen jälkeen linkkien päät hitsataan leimupäähitsauksella (flash-butt welding) kiinni. Hitsin ollessa vielä kuuma ketju siirretään parranpoistoasemalle, jossa hitsikohta siistitään leikkaamalla parta ketjun hitsikohdan ympäriltä. Trimmaus suoritetaan yhdellä tasaisella ketjun pintaa pitkin etenevällä liikkeellä. Jos trimmaus jättää 0,5 millimetriä syvemmän leikkausuran kettingin pintaan, se hylätään. Nämä prosessin eri vaiheet ovat nähtävissä kuvassa 16. [28, 29]



Kuva 16. Ketjun muovausprosessin osavaiheet. [29]

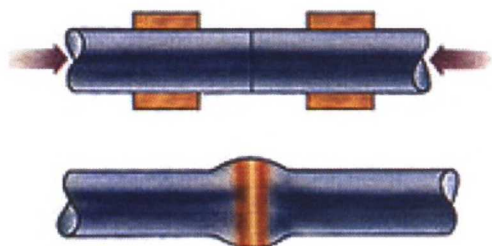
Prosessissa käytetty leimupäähitsaus eroaa normaalista hitsauksesta; siinä kaksi vastakkain olevaa tasoa hitsautuu prosessin aikana kiinni toisiinsa. Pintojen hitsautuminen tapahtuu, kun pinnat sulavat yhteen sähkövirran lyödessä toisiaan koskettavien pintojen lävitse. Tämä luo pintojen välille hitsauksessa havaittavaa kaaren. Kuvassa 17 näkyy tyypillinen hitsipinta, joka syntyy, kun kaksi tankoa leimupäähitsataan vastakkain. [30]



Kuva 17. Leimupäähitsauksella syntyvä hitsipinta. [30]

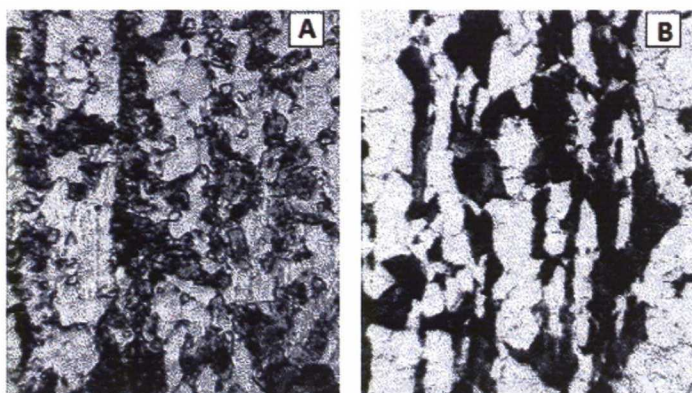
Ongelmana tässä menetelmässä on hitsauspintaan syntyvä sula-alue ja sen viereinen hitsin muutosvyöhyke, toisin sanoen heat affected zone eli HAZ. Sula- ja HAZ-alue nähdään kuvassa 17 päiden kosketuskohdassa tapahtuvana pullistumana. Hitsattavien kappaleiden kosketuspintaan syntyvä sula-alue on tyypillisesti

hitsattavia kappaleita heikompi ja sisältää useita virheitä kuten oksidikalvoja ja epämetallisia pii-, mangaani- ja alumiinisulkeumia. Tämä alue muistuttaa rakenteeltaan teräksen valussa syntyvää rakennetta. Hitsauksessa vaadittu korkea paikallinen kuumentuminen luo sula-alueen ympärille vaihtelevan raekoon ja faasirakenteen omaavan alueen, joka tunnetaan HAZ-alueena. Se, miten todennäköisesti sula- tai HAZ-alue murtuu ilman aluetta korjaavaa lämpökäsittelyä, riippuu muun muassa teräksen seostuksesta. Mangaanin ja piin on havaittu pienentävän murtumien tapahtumista, kun taas helposti hapettuva alumiini tekee murtumasta todennäköisemmän. [30, 31] Kuvassa 18 kuvataan, miten leimupäähitsauksessa lämpö jakaantuu hitsauskohdassa [31].



Kuva 18. Teräksen leimupäähitsautuminen ja HAZ-alueen syntyminen paikallisen kuumentumisen takia. [31]

HAZ-alueelle syntyvä epätasainen raekoko voi muuttaa teräksen lujuus- ja sitkeysominaisuuksia suurestikin kasvattamalla hauraampien faasien kokoa, mikä helpottaa murtumien etenemistä. Kuvassa 19 on kaksi kuvitusta teräksen 16MnCr15 mikrorakenteesta. Kohdassa a) nähdään teräksen hienojakoinen mikrorakenne aivan HAZ-alueella ja kohdassa b) teräksen mikrorakenne kauempana hitsisaumasta. Kuvista nähtävistä faaseista vaaleampi on ferriittiä ja tummempi perliittiä. [32]



Kuva 19. Teräksen 16MnCr15 mikrorakenne HAZ-alueella ja hieman kauempana hitsisaumasta. [32]

Hitsauksen aikana teräkseen voi myös tunkeutua vetyä ilmasta diffuusion takia. Vety voi teräksen jäähtyessä jäädä sen sisälle ja aiheuttaa teräksen haurastumista. Tällaista ilmiötä kutsutaan vetyhauraudeksi, ja sen tarkempia syntymissyitä ja vaikutuksia käsitellään luvussa 5.3. [25] Hitsauksen aikana syntyneet virheet saadaan poistettua kettingin lämpökäsittelyllä. Tätä käsittelyä kutsutaan nuorrutukseksi, ja se tehdään kahdessa osassa kuljettamalla kettinki kaksi kertaa induktiuunin lävitse ja sammuttamalla se vesialtaaseen. Ensimmäisessä uunissa kettinki kuumennetaan 880 celsiusasteen lämpötilaan ja toisessa halutun sitkeysasteen mukaan 400–600 celsiusasteen lämpötilaan. [27, 28, 29] Näitä nuorrutuskäsittelyn vaihteita kutsutaan

karkaisuksi ja päästöksi. Karkaisussa tapahtuva austenitointi on hitsauksen jälkeen tärkeä, sillä se homogenisoi teräksen rakenteen. [15, 25, 33] Esimerkki tällä tavalla valmistettavasta kettingistä voidaan nähdä kuvassa 20 [29].



Kuva 20. Ramnäsin valmistama ankkurikettinki. [29]

4 Nuorrutus

Nuorrutuskäsittelyn tavoitteena on saada nuorrutettavaan teräkseen mahdollisimman hyvä lujuuden, sitkeyden ja väsymislujuuden yhdistelmä. Käsittely on kaksiosainen: ensin teräs karkaistaan, sitten päästetään. Parhaimpien mekaanisten ominaisuuksien saavuttamiseksi tulee nuorutusprosessissa ottaa huomioon monia eri tekijöitä. Näihin kuuluvat sekä karkaisu- ja päästöhehkutuksen hehkutusaika ja -lämpötila, teräksen sammutusnopeus sekä teräksen seos- ja epäpuhtausaineiden väliset reaktiot. Viimeisenä teräksen käsittelyvaiheena nuorrutuksella on suuri vaikutus lopullisen tuotteen ominaisuuksiin. [15, 33]

Tässä luvussa käydään nuorrutuskäsittelyn eri vaiheet läpi. Aluksi käsitellään karkaisuprosessia, siinä syntyvää martensiittistä rakennetta ja karkaisun eri vaihteita. Tämän jälkeen siirrytään nuorutusprosessin kanalta tärkeimpään osaan eli päästöön. Päästöluvussa käsitellään päästön ja eri päästölämpötilojen vaikutuksia teräksen ominaisuuksiin ja päästön eri vaiheiden aiheuttamia mikrorakenteellisia muutoksia. Luvun loppupuolella perehdytään vielä 23MnNiCrMo5-4- ja 23MnNiCrMo5-4+V-teräksissä olevien seos- ja epäpuhtausaineiden vaikutuksiin päästössä.

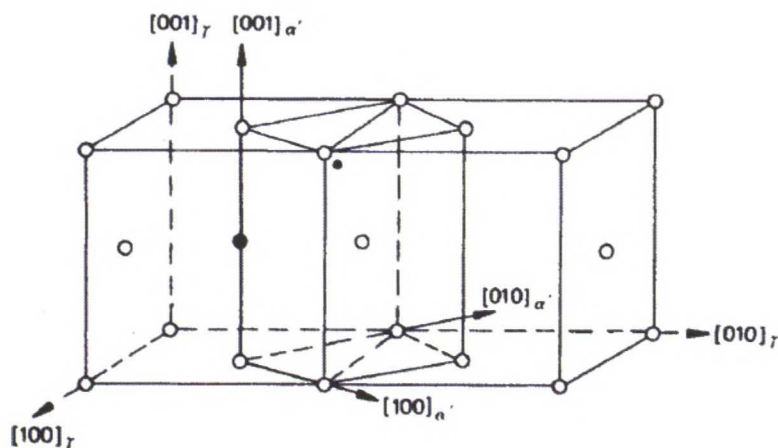
4.1 Karkaisu

Nuorrutusterästen karkaisulla pyritään täysin martensiittiseen rakenteeseen, koska sillä saavutetaan suurin mahdollinen kovuus ja paras mahdollinen sitkeys päästössä [25]. Täysin martensiittisen rakenteen saavuttaminen vaatii joko voimakkaan seostuksen tai hyvin nopean jäähtymisen. Martensiitti saadaan syntymään hiilikyllästeisestä austeniitista jäähdyttämällä teräs niin, että liuenneet hiili ei ehdi diffundoitumaan pois. Koska hiiliatomit vievät paljon tilaa hilasta, johtaa nopea jäähtyminen martensiitin syntymiseen rakenteessa. Jos martensiitin syntyminen ei tapahdu tasaisesti koko kappaleessa, voi kappaleeseen syntyä mittavirheitä tai se voi jopa rikkoutua. Tästä johtuen nuorrutus onkin yleensä yksi viimeisimmistä kappaleelle suoritettavista käsittelyistä, koska nopea ja tasainen jäähtyminen on helpompi saavuttaa pienikokoisilla kappaleilla. [34]

4.1.1 Martensiitti

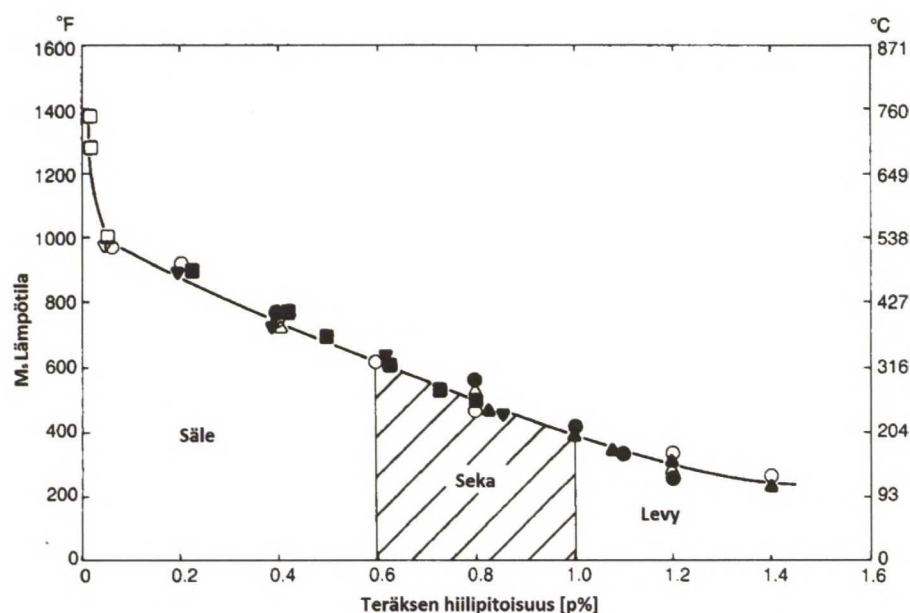
Martensiitti on hyvin kova ja hauras faasi, joka syntyy austeniittiin liunneen hiilen jäädessä loukkuun martensiittirakenteen sisälle nopean jäähtymisen aikana. Koska diffuusiota ei nopean jäähtymisen aikana ehdi tapahtua, martensiitin syntyminen tapahtuu leikkautumalla. Tämä äkillinen muodonmuutos vääristää kappaleen hilaa ja aiheuttaa siihen leikkausjännityksiä, koska martensiitin tilavuus on suurempi kuin alkuperäisen austeniitin. [34]

Martensiitin syntyreaktio on atermäinen, toisin sanoen karkaisussa syntyvän martensiitin määrä riippuu alijäähtymisen voimakkuudesta. Tämä voimakkuus määritetään sammutuslämpötilan erona martensiitin syntylämpötilaan, M_s -lämpötilaan. Mitä voimakkaampi teräksen alijäähtyminen sammutuksen aikana on, sitä suurempi ajava voima on martensiitin syntymiselle. Käytännöllisistä syistä martensiitin kasvureaktiolle on määritelty myös loppulämpötila M_f , jossa rakenne on 95 prosenttia martensiittinen. [34] Koska martensiitin leikkautuminen tapahtuu nopeasti, teräksen seosaineet jäävät sammutuksessa syntyneen martensiitin tetraedrikoloihin. Päästön aikana nämä seosaineet erkautuvat nopeasti karbideina hilaan. [35] Kuvassa 21 esitetään, miten sälemartensiitti leikkautuu austeniittihilasta [34].



Kuva 21. Martensiitin muodostuminen austeniitihilasta. [34]

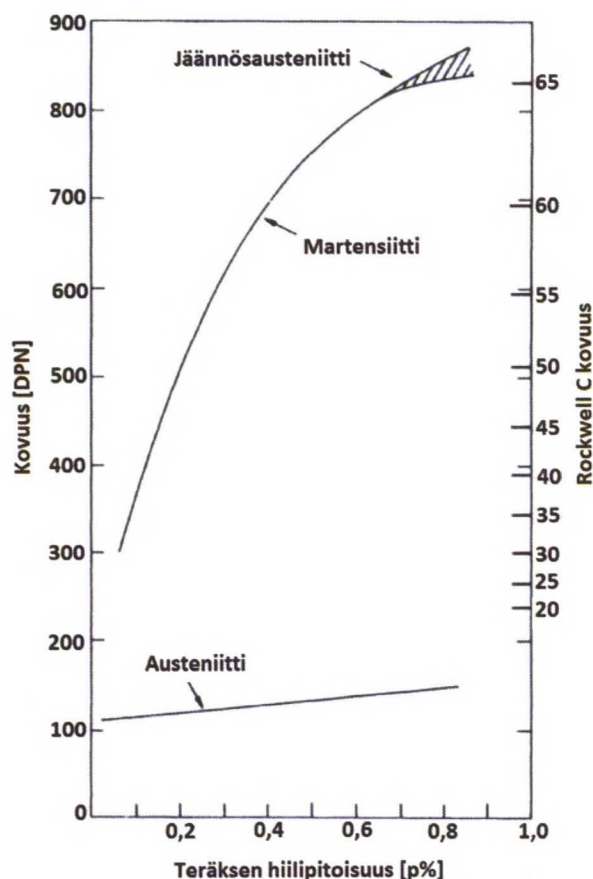
Hilan vääristymisen aiheuttava mekanismi riippuu teräksen hiilipitoisuudesta. Matalahiilisissä teräksissä martensiitin syntyreaktio tapahtuu α'/γ -rajapinnassa olevien dislokaatioiden avulla, ja näin syntynyttä martensiittia kutsutaan sälemartensiitiksi. Enemmän hiiltä sisältävissä teräksissä muutos tapahtuu kaksostumalla. [34, 36] Tämä teräksen hiilipitoisuuden vaikutus karkaisussa syntyvän martensiitin olomuotoon näytetään kuvassa 22. [36]



Kuva 22. Hiilipitoisuuden vaikutus karkaisussa syntyvän martensiitin lajiin ja M_s -lämpötilaan. [36]

Martensiittisäleet voivat olla hyvin pitkiä ja 0,5 mikrometriä leveitä, ja usein sälemartensiitti on myös ryhmittynyt pieniksi ryppäiksi, joiden väleihin muodostuu pienenkulmanrajoja. Kuvasta 22 käy ilmi, että sälemartensiitin M_s -lämpötila on paljon korkeampi kuin seka- tai levymartensiitin. Onkin tyypillistä, että jopa korkeahiilisten terästen karkaisussa syntyy aluksi sälemäistä martensiittia. Hiilen vaikutus syntyvän martensiitin kovuuteen verrattuna eri hiilipitoisuuksilla syntyvän austeniitin kovuuteen on esitetty kuvassa 23. Kuten nähdään, suurin martensiitin kovuus saavutetaan, kun teräksessä on 0,70 p% hiiltä. Tätä suuremmilla

hiilipitoisuuksilla rakenteeseen jää jäännösausteniittiä, joka ei enää nosta kappaleen kovuutta. Vertaamalla kuvia 22 ja 23 voidaan huomata, että matalahiilisessä teräksessä syntyvä sälemartensiitti ei ole yhtä kovaa kuin keski- ja korkeahiilisissä syntyvä seka- ja levymartensiitti. [34, 36]



Kuva 23. Martensiitin ja austeniitin kovuuden kasvu teräksen hiilipitoisuuden kasvaessa. [34]

Martensiitin mekaaniset ominaisuudet riippuvat monista eri tekijöistä kuten martensiitin hiilipitoisuudesta, dislokaatiitiheydestä ja raekoosta. Näistä martensiittirakeiden sisälle jäänyt hiili ja muut seosaineet toimivat liuoslujittajana ja estävät tehokkaasti dislokaatioiden liikettä martensiittirakeiden sisällä. [34, 35] Rakenteen sisältämien dislokaatioiden vaikutus on hieman samanlainen; dislokaatiitiheyden kasvaessa dislokaatiot hidastavat toistensa liikettä ja voivat muodostaa myös liikkeen kokonaan pysäyttäviä lukkodislokaatioita. Koska martensiitti perii alkuperäisen austeniitin raekoon, on austeniitin raekoolla havaittu olevan suuri vaikutus martensiitin sitkeyteen ja karkenevuuteen. Alkuperäisen austeniitin raekoon ollessa suuri kappale karkenee nopeammin mutta ei ole yhtä sitkeä. [34] Seuraavassa luvussa käsitellään karkaisun eri vaiheet, niissä huomioonotettavat tekijät ja niiden vaikutukset lopussa syntyvään rakenteeseen.

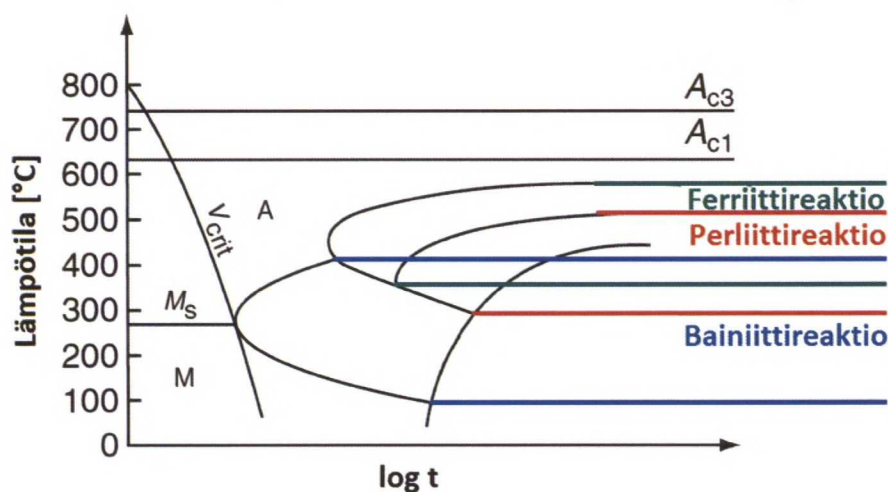
4.1.2 Karkaisun vaiheet

Karkaisun alussa terästä hehkutetaan noin 30–50 celsiusastetta A_3 -lämpötilan yläpuolella, kunnes sen rakenne on muuttunut kokonaan austeniittiseksi. Kun kappaleen rakenne on homogenisoitunut, se sammutetaan nopeasti terästen 23MnNiCrMo5-4 ja 23MnNiCrMo5-4+V kyseessä ollessa veteen. [1, 15, 37] Karkaisun lopputulos riippuu hehkutuslämpötilasta, sammutusnopeudesta, teräksen seostuksesta sekä kappaleen

koosta ja muodosta [33]. Liian korkea karkaisulämpötila johtaa austeniittirakeiden koon kasvamiseen [15], kun taas liian matala lämpötila ei muuta kappaleen rakennetta kokonaan austeniittiseksi. Tällöin karkaisulla ei saavuteta haluttua kovuutta, sillä kappale ei ole kokonaan martensiittinen vaan rakenteeseen jää ferriittiä, perliittiä tai bainiittia.[33]

Karkaisuhehkutusaika voidaan yleisesti jakaa kuumennusaikaan ja pitoaikaan. Kuumennusajalla tarkoitetaan koko kappaleen tavoitelämpötilaan kuumentamiseen menevää aikaa ja pitoajalla aikaa, jonka kappaleen on oltava kuumennuslämpötilassa karbidien ja muiden erkaumien tasaamiseksi rakenteessa. [33] Pitoaikaan vaikuttaa suuresti karkaistavan teräksen lähtörakenne. Tutkittaessa ferriitis-perliittisiä teräksiä on huomattu, että hiilen määrä ja teräksessä olevan perliitin hienojakoisuus vaikuttavat suoraan teräksen austenitoitumiseen menevään aikaan. Mitä enemmän rakenteessa on hiiltä, sitä suuremmaksi perliitin määrä rakenteessa kasvaa kun teräs jäähtyy hitaasti. Terästä hehkutettaessa tämä madaltaa A3-ajan lämpötilaa alieutektoidisilla teräksillä. Hiilen määrän pienetessä ja samalla ferriitin määrän kasvaessa on teräksen austenitoitumiseen menevän ajan ja tarvittavan lämpötilan sen sijaan huomattu kasvavan. [33]

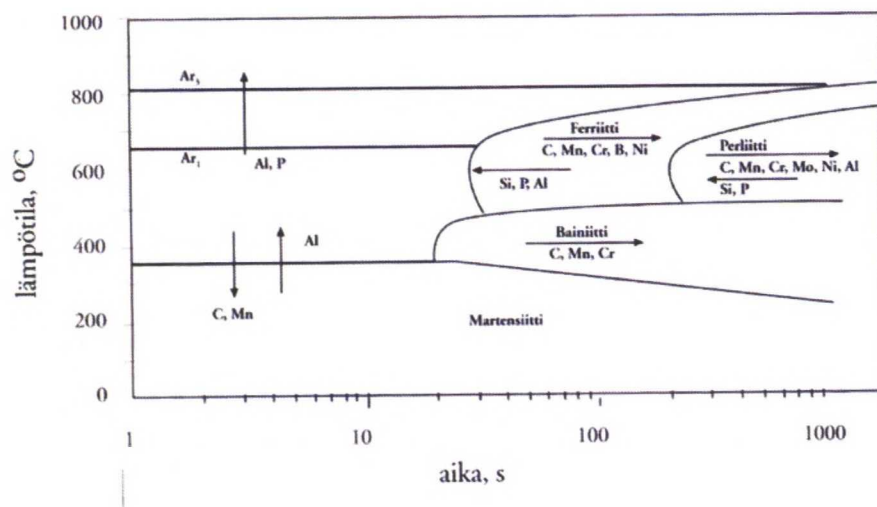
Kriittisellä jäähtymisnopeudella tarkoitetaan kuvassa 24 nähtävää nopeutta V_{crit} , jonka avulla onnistutaan ohittamaan niin ferriitti-, perliitti- kuin bainiittialueet [9]. Tyypillisesti perliittireaktio tapahtuu lämpötila-alueella A_1 -rajasta aina 500 celsiusasteeseen ja bainiittireaktio 250–400 celsiusasteessa. Jos jäähtyminen saadaan tapahtumaan niin nopeasti, että austeniitti ei pääse hajaantumaan, voi teräkseen muodostua martensiittia. Nopean ja tasaisen jäähtymisen saavuttamiseksi on tärkeää, että karkaistava kappale on pienikokoinen ja tasapaksuinen. [33] Kuvassa 24 nämä ferriitin, perliitin ja bainiitin syntymislämpötilat on merkitty eri väreillä ja kuvasta voidaan huomata, että tarkka faasien syntymisen alku- ja loppulämpötila riippuu jäähtymisnopeudesta ja teräksen seostuksesta [9].



Kuva 24. Täysin martensiittisen rakenteen saavuttamiseksi jäähtymisnopeuden V_{crit} on oltava riittävän suuri ferriittin, perliitin ja bainiitin syntymisalueiden ohittamiseen. [9]

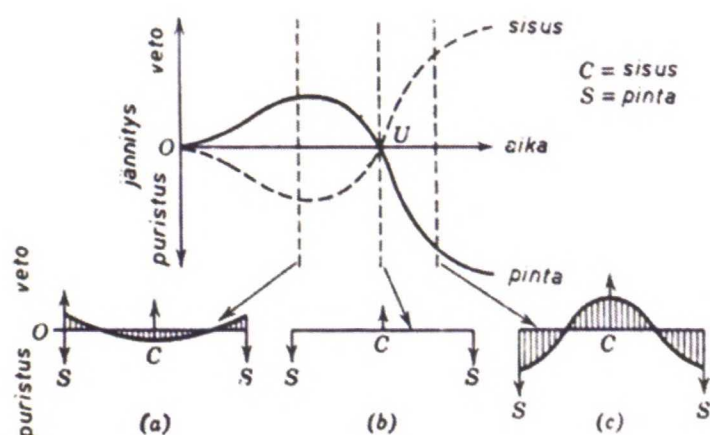
Seosaineet vaikuttavat karkaisussa eri faasien syntymisalueisiin jatkuvan jäähtymisen tasapainopiirroksissa. Nämä vaikutukset esitetään kuvassa 25. Ferriittifaasiin pystyvät vaikuttamaan mangaani, boori, kromi, nikkeli ja hiili. Perliittifaasiin vaikuttavat mangaani, kromi, nikkeli, molybdeeni, alumiini ja hiili. Bainiittifaasiin sen sijaan vaikuttavat mangaani, kromi ja hiili. Nämä seosaineet vaikuttavat faaseihin hidastamalla niiden syntymisen alkamista, mikä mahdollistaa teräksen hitaamman sammutuksen karkaisussa. Hidas jäähtymi-

nen on edullista, sillä se pienentää karkaisussa kappaleeseen syntyviä jännityksiä. Karkaisujännitykset voivat pahimmillaan jopa rikkoa karkaistavan kappaleen karkaisun aikana, joten karkaistessa monimutkaisia kappaleita niitä pyritään välttämään.[33]



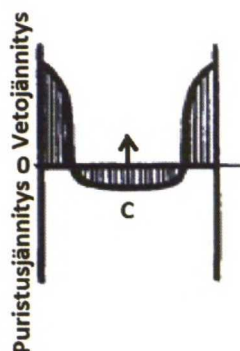
Kuva 25. Eri seosaineiden vaikutus S-käyrissä havaittaviin austeniitin, bainiitin, ferriitin ja perliitin faasialueisiin sekä M_s -lämpötilaan. [33]

Karkaisussa kappaleeseen syntyvät jännitykset voidaan jakaa kahteen eri ryhmään: termisiin ja faasimuutosjännityksiin. Terminen jännitys syntyy, kun kappaleen pinta kutistuu kuumaa sisusta nopeammin kappaleen jäähtyessä. Tämä aiheuttaa kappaleen pintaan vetojännitystilaa ja sisään vastaavan suuruisen puristusjännitystilaa. Jäähtymisen edetessä kappaleen sisustan jäähtymisnopeus kasvaa lopulta suuremmaksi kuin pinnan jäähtymisnopeus, jolloin pinnan vetojännitys alkaa hitaasti pienentyä. Pinnan ja sisustan välisen jännityseron kasvaessa voi kappaleeseen syntyä plastista muodonmuutosta jännityseron kohotessa myötölujuuden suuruiseksi. Termisiä jännityksiä syntyy erityisesti suuriin kappaleisiin, joiden pinta jäähtyy nopeammin kuin niiden sisus. Kuvasta 26 nähdään, kuinka termiset jännitykset syntyvät jäähtymisen kuluessa. a)-kohdassa esiintyy äkillisen jäähtymisen ensimmäinen vaihe, jossa tangon pinnan nopea jäähtyminen aikaansaa vetojännityksen. b)-kohdassa sisäiset ja ulkoiset voimat ovat ajan hetkellä U-tasapainossa. Viimeisessä c)-kohdassa pinnan vetojännitys on muuttunut lopulta puristusjännitykseksi sisustan jäähtymisen tuloksena. [15]



Kuva 26. Pyörötangossa tapahtuvat termisten jännitysten muutokset. Jännitykset äkillisen jäähtymisen ensimmäisessä vaiheessa (a), seuraavan vaiheen hitaasti tasaantuvat jännitykset (b) ja lopulta kokonaan puristusjännitykseksi muuttunut pinnan vetojännitys (c). [15]

Faasimuutosjännitykset johtuvat martensiitin syntymiseen liittyvästä ominaistilavuuden kasvusta. Riippuen M_s -lämpötilasta karkaisussa muutosjännitysten vaikutus voi olla joko suurempi tai pienempi kuin termisillä jännityksillä. Yleisesti muutosjännitysten vaikutukset ovat paljon voimakkaammat syvälle karkenevissa teräksissä. Näissä teräksissä jäähtymisen tuloksena pintaan syntyvä vetojännitystila on usein vaarallinen, sillä teräksen sisus muuttuu martensiittiseksi samaan aikaan pinnan kanssa. Tällöin pintaan syntynyt vetojännitystila ei kumoudu sisäisen puristusjännityksen avulla vaan voi synnyttää teräkseen pinnasta alkavia ja syvälle ulottuvia repeämiä. [15] Kuvassa 27 voidaan nähdä syvään karkenevaan kappaleeseen faasimuutosjännitysten takia syntyvät jännitykset [23].



Kuva 27. Syvään karkenevaan kappaleeseen faasimuutosjännitysten takia syntyvät jännitykset. [23]

Vaikka sammutusnopeus olisi teräkselle tarpeeksi nopea, voi erikoistapauksessa teräkseen jäädä pehmeitä läikkiä, jos karkaisuuhetuksen aikana teräksessä on tapahtunut hiilenkatoa. Hiilenkato aiheuttaa erityisesti ongelmia matala- ja keskihiilisissä teräksissä. Teräksen pinnan köyhtyessä hiilestä ei muodostu kappaleen pintaan martensiittia suurillakaan jäähtymisnopeuksilla. Tältä ongelmalta vältytään, jos karkaisuuhetus suoritetaan suojakaasussa. [15]

4.2 Päästö

Päästö on yleinen alikriittinen lämpökäsittely, joka suoritetaan karkaistuille teräksille. Päästön tavoitteena on muuttaa teräkseen karkaisussa syntynyt erittäin kova ja hauras martensiittinen rakenne sitkeäksi ja kestävämmäksi. [33] Teräksen sitkeyden kasvaessa päästön aikana voidaan huomata, että teräksen lujuus ja kovuus pienentyvät. Näin ollen onkin tärkeää tietää, mitä reaktioita teräksessä päästön yhteydessä tapahtuu ja miten näihin reaktioihin voidaan vaikuttaa. [25]

Päästön aikana teräksen mikrorakenne lähestyy tasapainotilaa. Tästä johtuen kappaleen herkkyys päästä riippuu siitä, miten paljon sen tila eroaa tasapainotilasta ennen päästöhehkutusta. Muutoksen tasapainotilasta voi nähdä tutkimalla eri faaseihin sitoutuneen energian määrää. Taulukosta 8 ilmenee matalaseosteisen Fe-0,2C-1,5Mn-teräksen eri faasiseoksiin sitoutunut energia. Mitä suurempi energiaero päästettävällä faasilla on ferriitistä, grafiitista ja sementtiitistä muodostuvaan tasapainotilaan, sitä suurempi ajavavoima päästöllä on. [34]

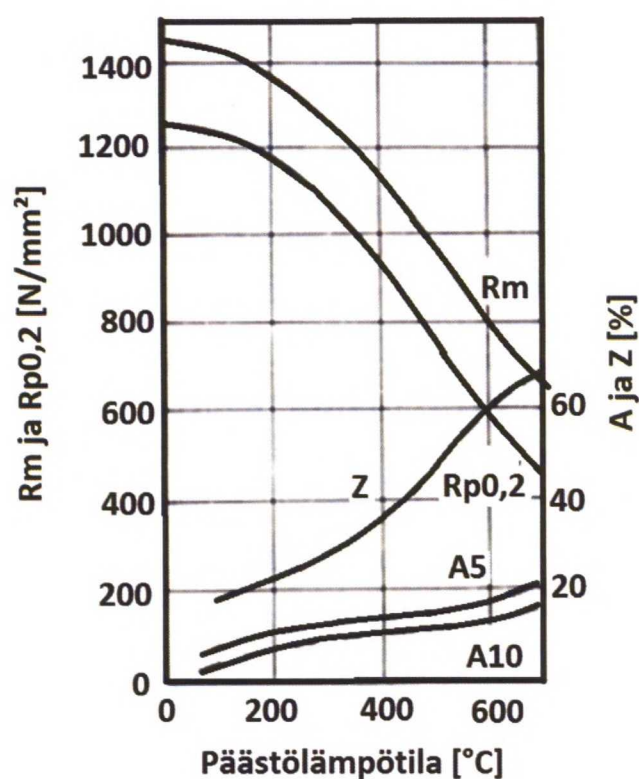
Taulukko 8. Teräksen Fe-0,2C-1,5Mn faasirakenteisiin sitoutunut energia, joka toimii termisen aktivaation ajavana voimana 300 K lämpötilassa. [34]

Faasiseokset	Rakenteeseen sitoutunut energia [J/mol]
Ferriitti, grafiitti ja sementtiitti	0
Ferriitti ja sementtiitti	70
Martensiitti	1714

Seuraava luku voidaan jakaa kahteen osaan: ensimmäisessä käsitellään päästön vaikutuksia teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin ja mikrorakenteeseen, toisessa osassa käsitellään päästöajan vaikutuksia, seos- ja epäpuhtausaineiden vaikutuksia sekä päästössä havaittuja erkautumismekanismeja.

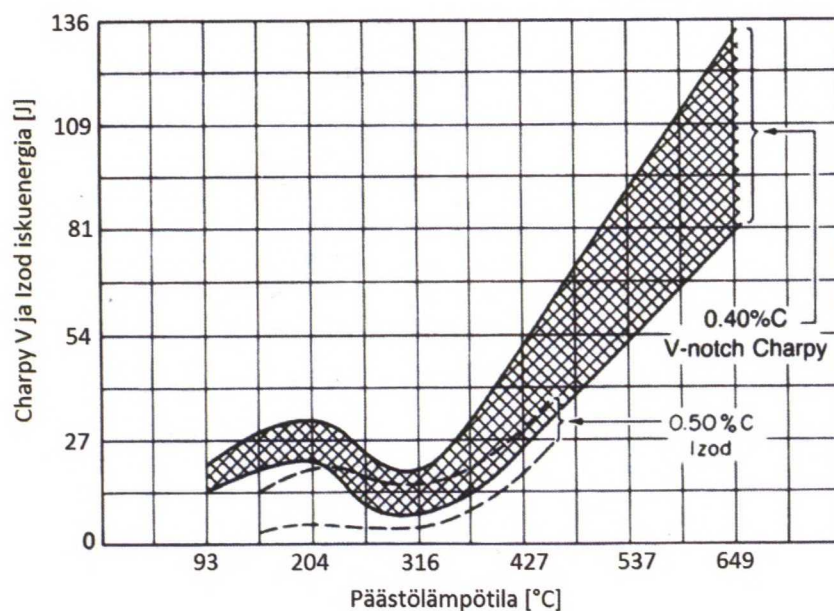
4.2.1 Päästön vaikutus teräksen ominaisuuksiin

Päästöllä saavutettavat ominaisuudet riippuvat siitä, missä lämpötilassa päästö suoritetaan ja miten kauan terästä kyseisessä lämpötilassa hehkutetaan. Yleisesti voidaan todeta, että päästölämpötilan kohotessa teräksen myötö- ja murtolujuus alenevat samalla kun elastisuusparametrit (venymä δ ja murtokurouma ψ) kasvavat. [9] Näitä elastisuusparametrejä kutsutaan yhdessä sitkeydeksi. Kuvassa 28 näkyy, miten 0,25 % C 0,65 % Mn 1,0 % Cr 0,20 % Mo -teräksen ominaisuudet, kuten myötölujuus $R_{0,2}$, murtolujuus R_m , kappaleen kurouma Z sekä murtovenymät A_5 ja A_{10} , muuttuvat päästölämpötilan kasvaessa. [9, 15] Päästön aikana tapahtuva mekaanisten ominaisuuksien muuttuminen johtuu siitä, että karkaisussa rakenteeseen syntyneet jännitykset pienenevät ja martensiitin rakenne muuttuu sitkeämmäksi päästömartensiitiksi. [9]



Kuva 28. 0,25%C-0,65%Mn-1,0%Cr-0,20%Mo-teräksen mekaanisten ominaisuuksien muuttuminen päästö- lämpötilan kasvaessa. [15]

Eri päästölämpötilat voidaan jakaa kahteen luokkaan: lämpöastevälillä 120–250 tehtävään matalalämpötilapäästöön ja astevälillä 425–650 tehtävään korkealämpötilapäästöön. [9] Matalalämpötilapäästöä käytetään yleisesti keskisuuren ja suuren hiilipitoisuuden omaaville teräksille, joten tämän työn puitteissa sillä saavutettavia ominaisuuksia ei käsitellä enempää. Korkealämpötilapäästöä suositetaan sen sijaan matala- ja runsasseosteisille teräksille, joissa teräkselle halutuin ominaisuus on hyvä sitkeyden ja lujuuden yhdistelmä. Karkaisun ja korkealämpötilapäästön yhdistelmää kutsutaan nuorrutuskäsittelyksi. Alla oleva kuva 29 osoittaa, kuinka keskihiilisen teräksen sitkeys kasvaa päästölämpötilan kasvaessa. [25]



Kuva 29. Keskihiilisen teräksen sitkeyden kasvu päästölämpötilan kasvaessa. [25]

Kuva 29 osoittaa myös, että teräksen sitkeys voi pienetä tietyissä päästölämpötiloissa. Näitä ilmiötä käsitellään luvussa 5. Seuraavassa luvussa käsitellään tarkemmin teräksen päästön aikana läpikäymiä mikrorakenteen muutoksia.[25]

4.2.2 Päästön aiheuttamat muutokset teräksen mikrorakenteeseen

Karkaisun aikana teräkseen syntynyt martensiittinen rakenne muuttuu päästön aikana voimakkaasti. Tämä muutos voidaan tyypillisesti jakaa kuuteen eri vaiheeseen. Mikrorakenteen muutosten voidaan sanoa alkavan jo huoneenlämmössä, mutta jokaisella eri vaiheella voidaan havaita tietty lämpötilaväli, jossa muutokset tapahtuvat. Pääosin nämä kuumennuksen aikana tapahtuvat muutokset ovat rakenteellista lyhyen ja pitkän matkan atomien uudelleenjärjestymistä, mutta joissain tilanteissa jo pelkkä hiiliatomien liike mahdollistaa myös aiemmin muodostuneiden yhdisteiden hajoamisen. Näistä päästön aikana tapahtuvista reaktioista tärkeimpinä voidaan pitää jäännösausteniitin hajoantumista ferriitiksi ja sementiitiksi ja martensiitin uudelleenkiteytymistä.[9] Taulukossa 9 esiintyy päästön eri vaiheet, vaiheiden lämpötilavälit ja mikrorakenteessa näillä väleillä tapahtuvat muutokset [9, 25, 33].

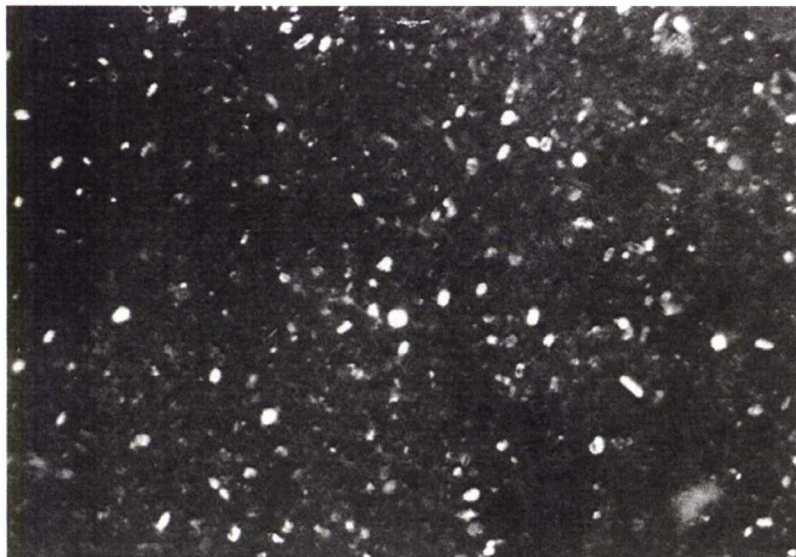
Taulukko 9. Päästön vaiheet, vaiheiden lämpötilavälit ja eri vaiheissa tapahtuvat mikrorakenteelliset muutokset. [9, 25, 33]

Vaihe	Lämpötilaväli [°C]	Mikrorakenteessa tapahtuvat muutokset
1	0-100	Martensiitin hiili – erkautuu → koherenteiksi hiilierkaumiksi ja transitiokarbidiksi (Fe_4C & Fe_{16}C_2)
2	100–200	Martensiitin sisältä hiili/koherentit hiilierkaumat – erkautuu → $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ ϵ -karbidiksi
3	200–350	Jäännösausteniitti – hajaantuu → joko ferriitiksi tai sementiitiksi
4	350–400	1) Sementiittiä – ydintyy → martensiittilinssien sisään M_3C -yhdisteinä
		2) ϵ -karbidi liukenee ja pitää hiilipitoisuuden 0,25 %:ssa
		3) Seosaineiden uudelleenjakaantuminen ferriitin ja sementiitin välillä
5	500–600	Sekundäärinen karkeneminen alkaa, kun hilaan ydintyy M_7C_3 - ja M_{23}C_6 -seosainekarbideja
6	600–700	Martensiitin muuttuminen päästömartensiitiksi alkaa sen köyhtyessä hiilestä; lisäksi teräksessä olevat karbidierkaumat alkavat kasvaa ja palloutua

Päästön aiheuttama ensimmäinen rakenteellinen muutos tapahtuu jo ennen sadan celsiusasteen lämpötilan saavuttamista hiilen hajaantuessa spinodisesti koherenteiksi erkaumiksi martensiitin sisällä. Hajaantuva hiili voi erkautua joko koherentisti hiilierkaumina muodostaen rakenteeseen hiilirikkaita ja hiiliköyhiä alueita tai muodostaen transitiokarbidierkaumia, kuten Fe_4C ja Fe_{16}C_2 . Riippumatta siitä, kumpi näistä reaktioista tapahtuu, martensiitista erkautuva hiili ydintyy joko rakenteessa esiintyvien dislokaatioiden viereen tai mahdollisesti rakenteeseen jääneen jäännösausteniitin raerajoille. [9]

Päästölämpötilan noustessa yli sadan mutta jäädessä alle kahdensadan celsiusasteen tapahtuu rakenteessa toinen suurempi muutos ϵ -karbidin alkaessa erkautua martensiitista ja koherenteista hiilierkaumista. Tämän karbidin rakenne on hyvin lähellä $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ -rakennetta, ja jos teräs on voimakkaasti seostettu, voivat tämän karbidin rauta-atomit korvautua myös muilla seosaineilla. Rakenteellisesti ϵ -karbidilla on TPH-rakenne, joka ilmenee matriisissa ohuina laattoina tai sauvoina martensiittilinssin epäjatkuvuuskohdissa. [9, 33] Lämpötilan ollessa matala nämä ϵ -karbidierkaumat ovat hyvin hienojakoisia ja niiden koko vaihtelee kymmenestä sataan nanometriin [9]. Karbidin ydintyminen liittyy usein hiilipitoisuudelta vaihtelevan rakenteen

syntyy hiilierkaumien kertyessä dislokaatioiden ympärille päästön aiheuttaman ensimmäisen muutoksen takia. On myös osoitettu, että ϵ -karbidi syrjäyttää kasvaessaan päästön ensimmäisessä vaiheessa syntyneet transitiokarbidirakenteet. Tyypillisesti ϵ -karbidin kasvu myös pienentää martensiitin hiilipitoisuutta 0,25...0,30 prosenttia. Tämä hiilimäärän pienentyminen johtaa kappaleen tilavuuden pienentymiseen, jolloin hilavirheiden määrä matriisissa pienenee, mikä taas johtaa jännitystason laskuun. [33] Tosin vaikka hiilipitoisuus karbidin kasvun aikana pieneneekin, on rakenteessa silti vielä reilusti hiilikylläistä martensiittia. Kuvassa 30 on nähtävissä alle 200 celsiusasteen päästölämpötilassa teräksen hilaan syntyviä, elektronimikroskooppikuvassa valkoisina näkyviä ϵ -karbidierkaumia. [9]

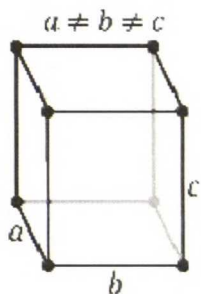


Kuva 30. Elektronimikroskooppikuva alle 200 celsiusasteen päästölämpötilassa syntyvistä valkoisista ϵ -karbidierkaumista. [9]

Päästölämpötilan noustessa välille 200–350 celsiusastetta voidaan havaita päästön aiheuttama kolmas muutos: rakenteeseen jääneen jäännösausteniitin hajaantuminen ferriitiksi tai sementiitiksi. [9] Tämä austeniitin hajaantuminen tapahtuu samanlaisella reaktiolla kuin vastaavassa isotermisessä käsittelyssä tapahtuva muutos. Hajaantumisen tarkka mekanismi riippuu rakenteessa olevan jäännösausteniitin määrästä. Määrän ollessa pieni muuttuu jäännösausteniitti sementiitiksi siihen ympäröivästä martensiitista virranneen hiilen vaikutuksesta. Jos rakenteessa on jäljellä paljon jäännösausteniittia, tapahtuu hajaantuminen bainiittimekanismilla. Tällöin hajaantumisen tuloksena syntyy sementiitin lisäksi ferriittiä. [33] Bainiittimekanismilla tarkoitetaan austeniitin hajaantumisen tapahtumista vain välisija-atomien diffuusion avulla. Päästettävän teräksen hiilipitoisuuden ollessa alle 0,2 prosenttia voi tämä kolmas päästön vaihe tapahtua päällekkäin seuraavan vaiheen kanssa. [9]

Neljäs päästön aiheuttama reaktio tapahtuu yleensä lämpötilavälillä 250–750 celsiusastetta. Tällöin Fe_3C -rakenteista sementiittiä alkaa ydintyä myös martensiittilinssien sisällä ja raerajoille. Seostetussa teräksessä sementiitin rauta-atomit tosin usein korvaantuvat muilla seosaineilla, jolloin tässä vaiheessa syntyvän sementiitin rakenteeseen viitataan usein merkinnällä M_3C . Rauta-atomin korvaamiseen pystyviä seosaineita ovat muun muassa kromi ja mangaani. Martensiittilinssin sisään ja reunoille ydintyvän sementiitin rakenne on rombinen, ja se voidaan nähdä levymäisinä rakenteina linssien sisällä ja reunoilla. Tyypillisesti sementii-

tin kasvaessa voidaan nähdä ϵ -karbidien alkavan liueta matriisissa. [9] Yksinkertainen rombinen rakenne esitetään kuvassa 31 [38].



Kuva 31. Yksinkertainen rombinen yksikkökoppi. [38]

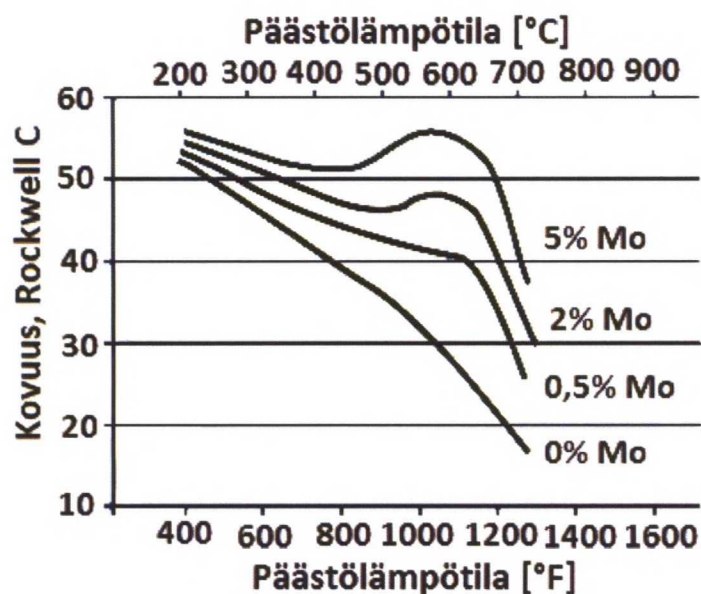
Karbidin liukeneminen tapahtuu kauttakulkumekanismin mukaisesti. Tällä tarkoitetaan, että karbidin liukeneminen pitää ympäristön hiilipitoisuuden vakiona (noin 0,25 prosenttia). Samaan aikaan martensiitin sisällä ja vieressä kasvava sementiitti pitää martensiitin hiilipitoisuuden lähes nollassa. [33] Sementiitin kasvu tapahtuu alkuvaiheessa ja lyhyillä päästöajoilla lähes kokonaan hiilen diffuusion avulla ilman välisijatomien diffuusiota. Lämpötilavälillä 350–400 celsiusastetta alkaa rakenteessa olevan ferriitin ja sementiitin välillä tapahtua seosaineiden uudelleenjakaantumista. [9] Kuvassa 32 näytetään 0,35 prosenttia hiiltä sisältäen teräksen mikrorakenne, kun se on päästetty 470 celsiusasteessa [25].



Kuva 32. 0,35 % C sisältävän teräksen mikrorakenne, kun se on päästetty 470 celsiusasteessa. [25]

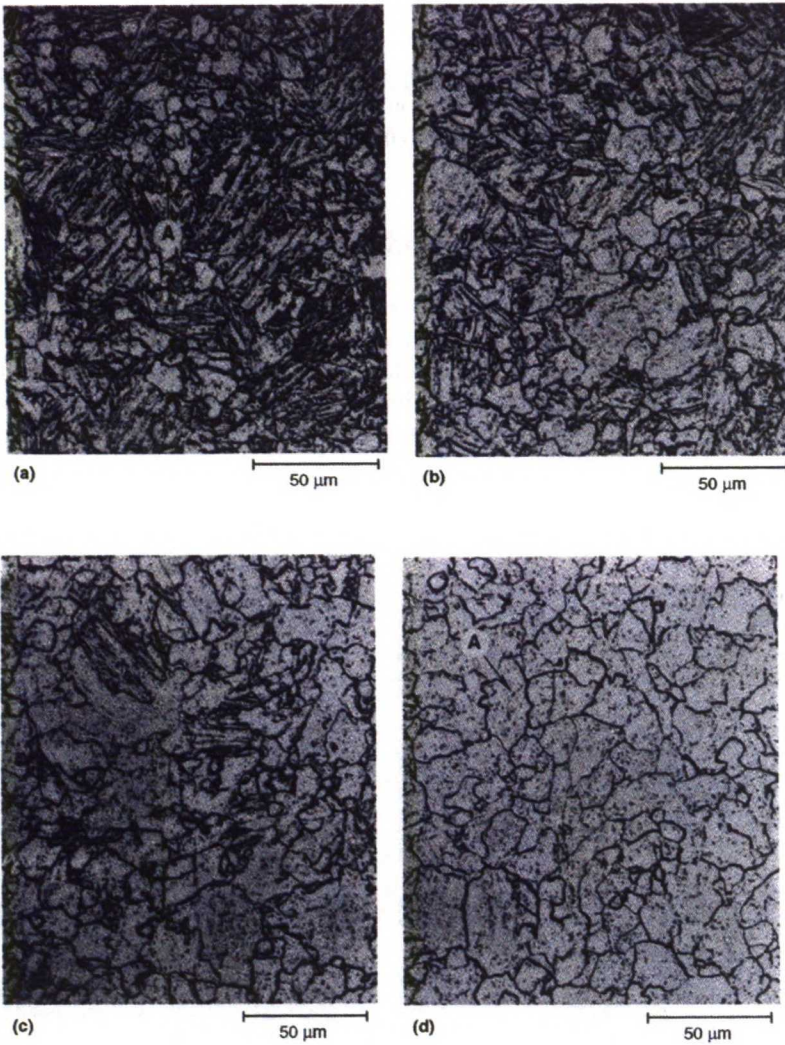
Paljon kromia, molybdeenia, vanadiinia ja titaania sisältävät teräkset voivat muodostaa hiilen kanssa hienojakoisia karbideita rakenteeseen. Näiden erikoiskarbidien muodostuminen tapahtuu niin, että ydintyessään ne korvaavat rakenteessa olevia suuria sementiittipartikkeleja. Suurien sementiittipartikkelien korvautuessa hienojakoisemmilla ja tasaisemmin levinneillä seosainepartikkeleilla rakenteesta tulee huomattavasti hienojakoisempi ja se lujittuu. Tämä reaktio tunnetaan nimellä sekundäärinen karkeneminen ja sen aikana erkautuvat seosainekarbidit ovat tyyppiä M_7C_3 ja $M_{23}C_6$. Tämä tapahtuu tyypillisesti vasta 500–600 päästö-

lämpötila-asteilla ja on päästön viides vaihe. [9] Sekundäärisen karkenemisen vaikutuksen voi nähdä kuvassa 33, jossa vertaillaan eri molybdeenipitoisuuksilla 0,35 prosenttia hiiltä ja 0,50 prosenttia kromia sisältäviä teräksiä. Kuva osoittaa, että molybdeenipitoisuuden kasvaessa ja päästölämpötilan noustessa yli 500 celsiusasteen alkaa teräksen kovuus nousta seosainekarbidien erkautuessa rakenteeseen. Tällöin alkaa marteniitti samalla köyhtyä hiilestä, mikä johtaa sekundäärisen karkenemisen aiheuttavan kovuuspiikin pienene- miseen päästölämpötilan edelleen kasvaessa. [23]



Kuva 33. Sekundäärisen karkenemisen vaikutus 0,35 % hiiltä ja 0,5 % kromia sisältävän teräksen kovuuteen eri molybdeenipitoisuuksilla. [23]

Martensiitin muuttuminen päästömartensiitiksi vaatii korkeaa päästölämpötilaa (vähintään 600 celsiusastetta), koska matalammissa lämpötiloissa rakenteessa olevat karbidipartikkelit estävät dislokaatioiden liik- kumisen ja suurenkulmanrajojen syntymisen. Lämpötilan noustessa yli 600 celsiusasteeseen alkaa näiden liikettä haittaavien partikkelien tiheys pienetä sementiitin kasvun syödessä rakenteessa olevan hiilen. Hiilen kadotessa marteniitin muuttuminen päästömartensiitiksi käynnistyy. Tämän muutoksen lisäksi rakentees- sa olevat laattamaiset sementiittipartikkelit ja muut rakenteessa olevat karbidit alkavat hitaasti kasvaa ja pyöristyä. [9] Kuvassa 34 havainnoidaan, miten ferriitin uudelleenkiteytyminen etenee matalaseosteisessa teräksessä 675 celsiusasteen lämpötilassa. Kuvan a)-kohdassa aikaa on kulunut yksi tunti, b)-kohdassa yksi tunti ja 33 minuuttia, c)-kohdassa kaksi tuntia ja kuusi minuuttia ja d)-kohdassa neljä tuntia. Tämä on pääs- tön kuudes ja viimeinen vaihe.[25]



Kuva 34. Ferriitin uudelleen kiteytymisen eteneminen matalaseosteisessa teräksessä päästöajoilla yksi tunti (a), yksi tunti ja 33 minuuttia (b), kaksi tuntia ja 6 minuuttia (c) ja neljä tuntia (d). [25]

4.2.3 Päästöajan vaikutus teräksen rakenteeseen

Tähän asti päästössä tapahtuvia reaktioita on käsitelty vain muuttuvan lämpötilan kautta. Todellisuudessa nämä termisesti aktivoituvat prosessit riippuvat myös päästöajasta. Kun tutkitaan päästön aikana teräksessä tapahtuvia rakenteellisia muutoksia, voidaan huomata sementiitin kasvun vaativan 350 celsiusasteen lämpötilan ja 15 minuutin päästöajan. Kun lämpötilaa nostetaan 650 celsiusasteeseen, kasvu vaatii enää vain muutaman minuutin. Näin ollen päästölämpötila ja -aika ovat tyypillisesti keskenään vaihdettavissa. Yleisesti jos kappaleen päästöaikaa ei erikseen mainita, oletetaan sen olevan vakio (yksi tunti). Tämä ajan ja lämpötilan riippuvuus voidaan nähdä myös alla olevasta yhtälöstä 2. Syöttämällä yhtälöön haluttujen mekaanisten ominaisuuksien antama päästöaika ja lämpötila voidaan laskea, millä lämpötilalla vastaavat ominaisuudet voidaan saavuttaa jollakin toisella ajalla tai lämpötilalla. [25]

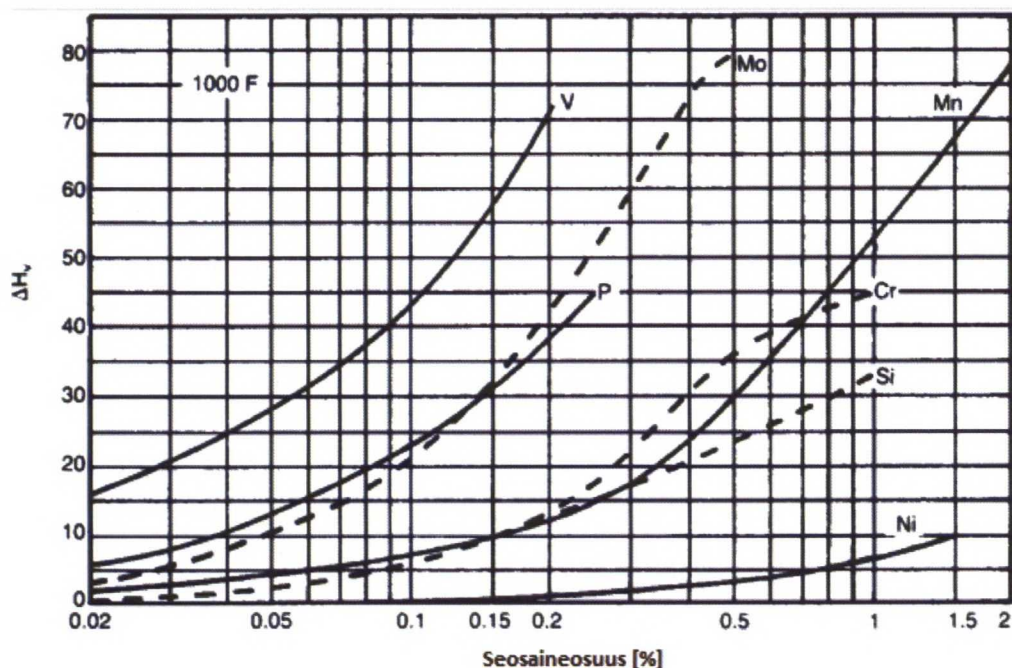
$$T_1(c + \log t_1) \times 10^{-3} = T_2(c + \log t_2) \times 10^{-3}, \quad (2)$$

jossa T_x on päästölämpötila kelvineinä, t_x päästöaika tunteina ja c teräksen koostumuksesta riippuva parametri, jonka arvot ovat välillä 15–21. Yhtälöä 1 voidaan soveltaa lähes kaikkiin teräksiin paitsi niihin, joissa tapahtuu sekundääristä karkenemista. Tämä rajoitus johtuu siitä, että kyseisillä teräksillä kovuus perustuu epäkoherenttejen seosainekarbidien erkautumiseen matriisiin.[25]

Edellä mainitun lisäksi päästöaika vaikuttaa erityisesti rakenteen jäännösausteniitin hajaantumiseen. Tämä johtuu siitä, että austeniitin hajaantuminen päästön aikana ei ole lineaarista vaan sen hajaantumisnopeus hidastuu hajaantumisen edetessä pidemmälle. Austeniitin epälineaarisen hajaantumisnopeuden vaikutukset nähdään parhaiten tutkimalla jäännösausteniitin hajaantumista 300 celsiusasteen päästölämpötilassa. Päästettäessä tyypillinen rakenneteräs 300 celsiusasteen lämpötilassa havaittiin, että 25 prosentin jäännösausteniitin hajaantumiseen meni 15 sekuntia. Annettaessa tämän hajaantumisen jatkua se alkoi hidastua ja lopulta 75 prosenttiseen austeniitin hajaantumiseen meni noin yhdeksän minuuttia. [9]

4.2.4 Seosaineiden vaikutus päästössä syntyvään mikrorakenteeseen

Lähes kaikki teräksen seosaineet vaikuttavat päästössä. Tässä luvussa käydään lävitse 23MnNiCrMo5-4- ja 23MnNiCrMo5-4+V-kettinkiterästen sisältämät seosaineet, kerrotaan miten nämä seosaineet vaikuttavat teräksen ominaisuuksiin ja päästöreaktiossa syntyvään mikrorakenteeseen. Luvussa keskitytään lähinnä seosaineiden yksittäisiin vaikutuksiin, ja vasta seuraavassa luvussa käsitellään seos- ja epäpuhtausaineiden yhteisvaikutuksia. Kuvasta 35 voidaan huomata, miten liuenneet seosaineet hidastavat teräksen pehmenemistä päästön aikana. [25]

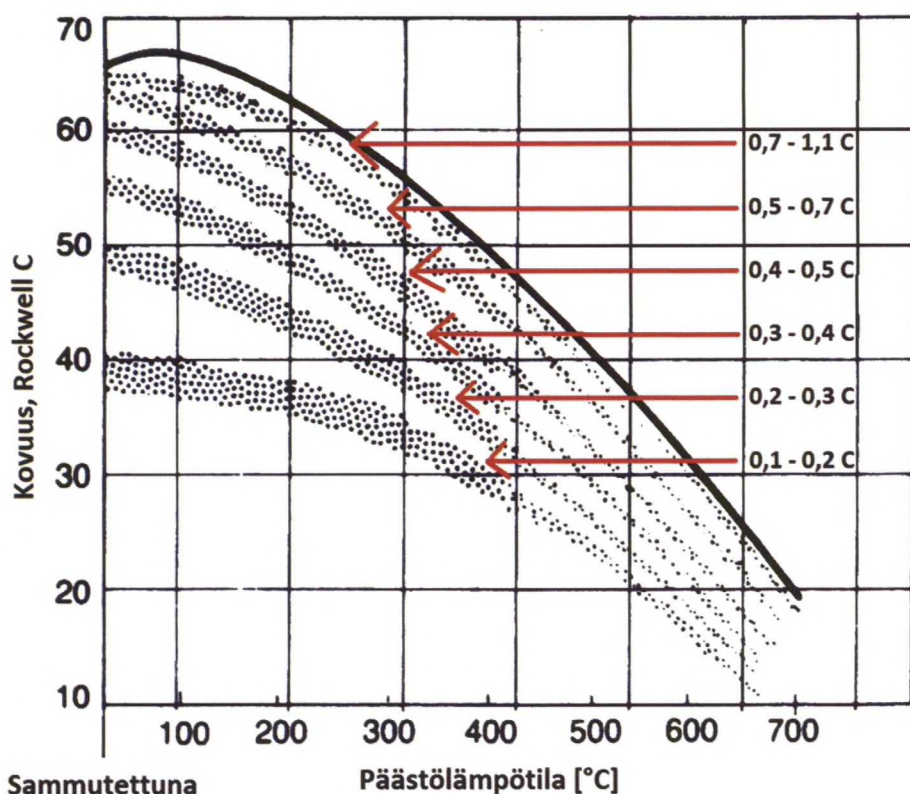


Kuva 35. Teräksen liuenneiden seosaineiden kyky hidastaa päästössä tapahtuvaa teräksen kovuuden pienenemistä. [25]

Päästön kannalta ehkä tärkeimpiä seosaineita ovat karbidien muodostajat kuten mangaani, kromi, molybdeeni ja vanadiini, joita ilman teräs pehmeni päästölämpötilan kasvaessa voimakkaasti. Pehmeneminen

johtuu päästön aikana tapahtuvasta nopeasta sementtiin kasvusta. Karbideja muodostavat seosaineet hidastavat tätä reaktiota ja muodostavat korkeammilla päästölämpötiloilla myös hyvin kovia ja hienojakoisia seosainekarbideja.[25]

Teräksen hiilipitoisuus vaikuttaa voimakkaasti päästössä syntyvään rakenteeseen ja teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin. Mitä lähempänä 0,77 prosenttia teräksen hiilipitoisuus on, sitä kovempaa martensiittia karkaisussa syntyy. Hiilipitoisuuden noustessa tätä korkeammaksi rakenteeseen jää karkaisussa enemmän jäännösausteniittia. Tyypillisesti karkaistavissa teräksissä hiilipitoisuus on yli 0,3 prosenttia. Tosin niukkahii-lisiä teräksiä voidaan myös karkaista, kunhan kappaleet ovat kooltaan pienempiä ja oikealla tavalla seostet-tuja. [25, 33] Kuvasta 36 selviää, miten hiilipitoisuus vaikuttaa päästössä saavutettavaan kovuuteen. Mitä enemmän hiiltä teräksessä on, sitä suurempi kovuus päästössä saavutetaan verrattaessa eri hiilipitoisuuden omaavia teräksiä samassa päästölämpötilassa.[25]



Kuva 36. Teräksen hiilipitoisuuden vaikutus päästössä saavutettavaan kovuuteen. [25]

Pii on eräs käytetyimmistä deoksidoivista seosaineista, ja sen takia sitä on aina jonkin verran teräksessä. Kun piipitoisuus on alle 0,3 prosenttia, se liukenee kokonaan ferriittiin ja kasvattaa sen lujuutta. Pii myös parantaa teräksen karkenevuutta ja hidastaa teräksen pehmenemistä korkeilla päästölämpötiloilla. Näin piiseostainen teräs voidaan päästää korkeissa lämpötiloissa ilman suurta myötö- ja murtolujuuden piene-nemistä. Yhdistettynä muihin seosaineisiin, kuten molybdeenin ja mangaaniin, pii parantaa myös teräksen jännityskorroosion kestoja. Toisin kuin useimmat teräksen seosaineet, piin toiminta ei perustu karbidien muodostumiseen, vaan se liukenee kokonaan martensiittiin ja hidastaa päästön aikana tapahtuvaa ϵ -karbidien muuttumista sementtiitiksi jopa 300 celsiusasteeseen asti. [9, 39, 40]

Mangaani on eräs yleisimmistä seosaineista, koska se kasvattaa teräksen lujuutta ja karkenevuutta sekä pystyy sitomaan itseensä haitallisen rikin pienissä pitoisuuksissa. Rikin sitoutuessa mangaaniin se muodostaa raerajoille pieniä pistemäisiä MnS-erkaumia yhtenäisten ja pitkien rikkierkaumien sijasta. Mangaania käytetään myös MnSi-muodossa teräksen deoksidointiin. [9] Lisäksi se parantaa teräksen pinnan laatua sekä helpottaa takomista ja hitsausta. Suuremmilla pitoisuuksilla mangaani stabiloii austeniittia, mikä alentaa M_s -lämpötilaa ja hidastaa ferriitin ja bainiitin muodostumisen alkamista. Tämä antaa enemmän aikaa karkaisulle ja mahdollistaa hitaamman jäähdyttämisen. Tosin hyvien ominaisuuksiensa lisäksi mangaanin on havaittu voimistavan epäpuhtausatomien haitallisia vaikutuksia. [33, 41]

Alumiinia käytetään teräksissä sekä mikroseosaineena että deoksidointiin. Mikroseosaineena se hienontaa raerakennetta muodostamalla hienojakoisia erkaumia, jotka hidastavat rakeenkasvua ja lujittavat teräksen rakennetta. [9, 36] Alumiinilla pystytään erityisesti estämään ennen karkaisua tapahtuvaa rakeenkasvua. Lisäksi alumiini voi myös muodostaa kovia ja rakennetta lujittavia nitridejä, jos seosteräs sisältää tyyppä. Seosaineena alumiini myös kasvattaa teräksen kykyä vastustaa hilseilyä ja parantaa teräksen korroosionkestoa. [9]

Kromi on keskivahva karbidinmuodostaja. Se, mitä karbideja kromi muodostaa, riippuu kromipitoisuudesta. Pitoisuuden ollessa matala rakenteeseen muodostuu $(Fe, Cr)_3C$ -sementiittiä. Kromipitoisuuden noustessa alkaa rakenteeseen syntyä päästön aikana $(Cr, Fe)_7C_3$ - ja $(Cr, Fe)_{23}C_6$ -karbideja. Näiden karbidien lisäksi seostettu kromi lisää karkenevuutta ja kasvattaa teräksen korroosion kestoa. Koska monimutkaisten kromiseosten liukeneminen austeniittiin kestää kauan, teräkseen seostettu kromi nostaa austenitointiin vaadittua aikaa, mikä saattaa johtaa nuorrutusteräksissä austeniitin rakeenkasvuun ennen karkaisua. Kromin on myös havaittu voimistavan epäpuhtausatomien kuten fosforin, tinan, antimonin ja arseenin erkautumista raerajoille, mikä kasvattaa päästöhaurauten todennäköisyyttä. [9]

Molybdeeni on voimakas karbidienmuodostaja. Pienillä pitoisuuksilla se liukenee sementiittiin, mutta pitoisuuden kasvaessa se alkaa muodostaa päästön aikana seoskarbideja. Molybdeeni aiheuttaakin sekundääristä karkenemista korkeilla päästölämpötiloilla. Pieninä pitoisuuksina molybdeeni toimii mikroseosaineena parantaen karkenevuutta ja kasvattaa väsymisen kestoa. Molybdeenipitoisuuden kasvaessa se lujittaa austeniittia korkeissa lämpötiloissa, parantaa matalaseosteisten terästen virumislujuutta ja yhdessä kromin kanssa kasvattaa teräksen korroosionkestoa. Molybdeenipitoisuuden ollessa välillä 0,2...0,4 prosenttia se voi hidastaa ylemmän päästöhaurauten aiheuttamaa teräksen haurastumista. [9] Kuumamuokkauksen aikana molybdeeni myös hidastaa teräksen rekristallisaatiota, mikä johtaa pienempään raerakenteeseen [22].

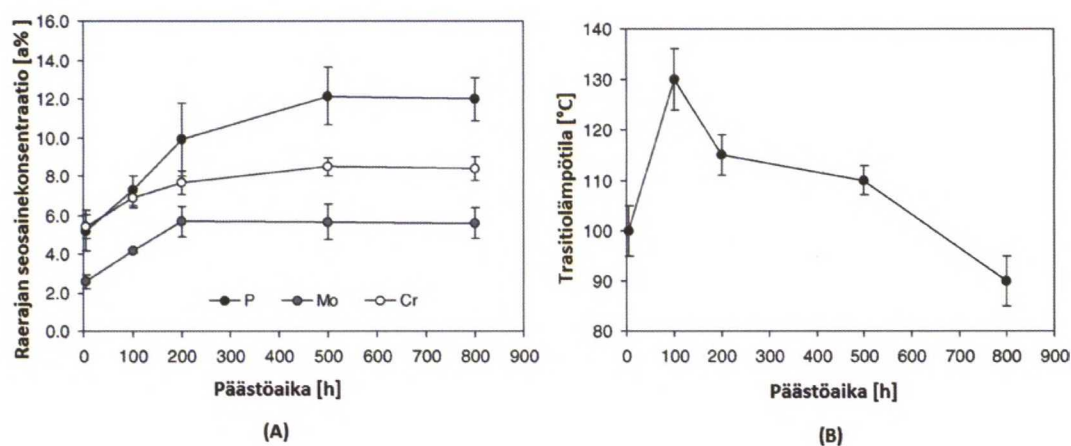
Nikkeli on austeniittia stabiloiva seosaine, ja se parantaa teräksen kuumamuokattavuutta estämällä halkeilua aiheuttavan delta-ferriitin muodostumisen. Yhdistettäessä kromin ja molybdeenin kanssa nikkeli kasvat-
taa teräksen karkenevuutta, iskusitkeyttä ja väsymisenkestävyyttä vähentämällä hauraan sigmafaasin muodostumista. Ruostumattomissa teräksissä nikkeli kasvattaa pinousvian pintaenergiaa, mikä helpottaa dislokaatioiden liikkumista ja parantaa näin teräksen sitkeyttä. Nikkeli liukenee myös ferriittiin, kasvattaa muiden seosaineiden liukoisuutta ja parantaa sen sitkeyttä liuoslujittamalla. Nikkeli myös kasvattaa teräksen väsymislujuutta ja madaltaa teräksen sitkeä-haurastransitiolämpötilaa. Runsaalla nikkeliseostuksella on mahdollista saavuttaa täysin austeniittinen rakenne huoneenlämmössä ja runsasta nikkeliseostusta käytetäänkin pääosin korkealämpötilateräksissä. [9, 39, 42]

Vanadiini on voimakas karbidien muodostaja ja se toimii mikroseosaineena. Pienillä pitoisuuksilla vanadiini pystyy liukenemaan sementtiittiin ja austeniittiin. Liuetessaan austeniittiin vanadiini parantaa teräksen karkenevuutta, mutta jos rakenteeseen jää liukenematonta vanadiinia, sen on havaittu pienentävän karkenevuutta. Vanadiinia käytetään paljon juuri kuumamuokattavissa teräksissä, sillä se parantaa voimakkaasti kulumisen kestävyyttä, korkealämpötilalujuutta ja hitsattavuutta. Korkeilla päästölämpötiloilla vanadiini on eräs tehokkaimmista sekundääristä karkenemista aiheuttavista seosaineista, minkä lisäksi vanadiini hidastaa molybdeenin aiheuttaman päästöaurauden etenemistä. [9, 39]

4.2.5 Teräksessä esiintyvien epäpuhtauksien vaikutukset

Seuraavaksi käsitellään yleisimpien kierrätysromun mukana tulevien aineiden vaikutuksia teräksen ominaisuuksiin. Osa näistä seosaineista on haitallisia epäpuhtauksia ja osa muissa teräslaaduissa laajemmin käytettyjä ja hyödyllisiä seosaineita. [9]

Fosforilla on voimakas taipumus erkautua jäähtymisen aikana teräksen raerajoille, mikä alentaa teräksen sitkeyttä. Nuorrutusteräksissä fosfori on yksi voimakkaimmin ylempää päästöaurautta aiheuttavista epäpuhtausaineista, ja sen pitoisuus pyritäänkin pitämään mahdollisimman alhaisena. Fosforin terästä haurastuttava taipumus johtuu sen erkautumisesta perinnäisen austeniitin raerajoille. Tämä pienentää raerajakohesiota ja kasvattaa sitkeä-haurastransitiolämpötilaa, mikä johtaa teräksen murtumiseen raerajoja myöten ja raerajamurtuman syntyyn. Fosforin vaikutus teräksen transitiolämpötilaan voidaan nähdä kuvassa 37 olevista kuvaajista, joissa matalaseosteista Cr-Mo-terästä on päästetty 540 celsiusasteen lämpötilassa useita tunteja. a)-kuvaajasta voi huomata, miten fosforin konsentraatio nousee hehkutusajan kasvaessa tasaisesti ja b)-kuvaajasta voidaan taas huomata, miten teräksen transitiolämpötila käyttäytyy epäpuhtausainepitoisuuden noustessa. [9, 43]



Kuva 37. Matalaseosteisen Cr-Mo-teräksen 540 celsiusasteen päästön vaikutus raerajan fosforipitoisuuteen ja sitkeä-haurastransitiolämpötilaan [43]

Rikki on hyvin samankaltainen seosaine kuin fosfori. Se heikentää teräksen sitkeyttä ja muodostaa pitkiä hauraita erkaumia raerajoille jäähtymisen aikana. Koska säröt etenevät helposti näitä erkaumia pitkin, rikkiä lisätään seosaineena vain työstettäviin teräksiin. Muissa teräksissä sen pitoisuus pyritään pitämään mahdollisimman pienenä ja erkaumien muotoon vaikutetaan esimerkiksi mangaaniseostuksella. Matalaseosteisilla teräksillä rikin on havaittu aiheuttavan ylempää päästöaurautta ja heikentävän teräksen hitsattavuutta sekä pinnanlaatua.[9] Rikki voi aiheuttaa teräksen murtumisen myös hitsausjännityksiä tasaa-

van hehkutuksen aikana. Tällöin hitsauksen aiheuttama suuri paikallinen lämpötilan nousu vapauttaa rikin MnS-erkaumista. Näin vapautunut rikki erkautuu hitsauskohdan jäähtyessä suuriksi rikkierkaumiksi HAZ-alueen raerajoille ja murtuu jännityksenpoistoherkutuksen aikana.[41]

Typpi stabiloii austeniittifaasia, mikä alentaa teräksen M_s -lämpötilaa. Tämän lisäksi typpi muodostaa rakenteeseen helposti hienojakoisia nitridejä ja nitrokarbideja seosaineiden kuten molybdeenin, vanadiinin, niobin ja titaatin kanssa. Näitä nitridejä syntyy erityisesti kontrolloidun valssaamisen ja jäähtymisen tuloksena. Matalaseosteisissa teräksissä typpi aiheuttaa sen sijaan sinihaurautta sekä jännitys- ja karkaisuvanhememistä. Tästä johtuen sen määrä nuorrutusteräksissä pyritään pitämään pienenä.[9]

Kuparilla on seosaineena taipumus erkautumiseen. Yli 0,3 prosentin kuparipitoisuudella on havaittu terästä liuoslujittava vaikutus ja teräksen karkenevuuden parantuminen. Toisaalta suuri kuparipitoisuus myös vaikeuttaa teräksen kuumamuokkausta ja heikentää sen pinnanlaatua. Kuparipitoisuuden kasvaessa yli 0,2 prosentin paranee teräksen vetomurtolujuus ja ympäristötekijöiden aiheuttaman korroosion kestävyys. Viimeisen vuosikymmenen aikana teräksen valmistukseen käytetyn romun kuparipitoisuus on noussut jatkuvasti, joten sitä ei voida välttää kokonaan teräksen valmistuksessa. [9, 13]

Tina, arseeni ja antimoni kuuluvat kaikki matalassa lämpötilassa sulaviin alkuaineisiin, ja ne kaikki aiheuttavat jo hyvin pienillä pitoisuuksilla ylempää päästöaurautta. Näistä aineista ongelmallisia tekee se, että niitä on hyvin vaikeaa poistaa sulasta. Pitoisuuksien kontrollointi tapahtuukin pääosin valmistukseen käytetyn romun tarkalla valinnalla. Jos terästä valmistetaan malmista, muodostavat tina, arseeni ja antimoni harvinaisten maametallien kanssa korkean sulamispisteen yhdisteitä. Näiden yhdisteiden muodostuminen estää tinan, arseenin ja antimonin aiheuttaman ylemmän päästöaurauden.[9, 24] Teräksen haurastuminen johtuu tinan, arseenin ja antimonin voimakkaasta taipumuksesta erkautua teräksen raerajoille jäähtymisen aikana. Tämä johtuu aineiden matalasta sulamispisteistä, joiden takia aineet ovat rakenteessa vielä sulia muiden seosaineiden jäähmettyä. [9, 39]

Tina parantaa seosaineena sulan juoksevuutta valuvaiheessa mutta pienentää teräksen kuumasitkeyttä ja heikentää pinnanlaatua varsinkin yhdessä kuparin kanssa. Antimoni sen sijaan pystyy jo pieninä pitoisuuksina heikentämään jatkuvavalettujen kappaleiden pinnanlaatua ja lujuusominaisuuksia. Tämä johtuu siitä, että sen tilavuus ei kasva sen jäähmettyessä sulasta kiinteäksi. [39, 9, 44] Tina ja antimoni molemmat myös edistävät perliittisen rakenteen syntymistä [37]. Arseeni sen sijaan heikentää teräksen kuumamuokattavuutta, lämmönkestävyyttä ja teräksen mekaanisia ominaisuuksia kuten myötölujuutta. Arseeni pystyy myös estämään hiilen palloutumisen pehmeäsihehkutuksessa.[9, 24]

Epäpuhtausatomien terästä haurastuttava vaikutus perustuu niiden erkautumiseen teräksen raerajoille. [45, 46, 47] Seuraavassa luvussa käsitellään tämän erkautumisen mahdollistavia seosaineiden yhteisvaikutuksia näiden epäpuhtausaineiden kanssa. Näiden yhteisvaikutusten takia ylemmän päästöaurauden syyseuraussuhteiden tarkka selvittäminen on vaikeaa.

4.2.6 Seosaineiden yhteisvaikutukset epäpuhtauksien kanssa

Tutkittaessa epäpuhtauksien erkautumiskäyttäytymistä on havaittu nikkelin, kromin, mangaanin, molybdeenin, piin ja liuenneen hiilen seosainepitoisuuksien vaikuttavan epäpuhtauksien erkautumisnopeuksiin. Näiden seosaineiden vaikutukset voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään: yhteiserkautumapareja muodosta-

viin, keskenään kilpaileviin ja karbidien muodostumiseen vaikuttaviin seosaineisiin. Tässä luvussa esiteltävi-
en seosaineiden yhteisvaikutukset epäpuhtausaineiden kanssa on koottu taulukkoon 10. [48, 49, 50, 51, 52]

Taulukko 10. Seosaineiden yhteisvaikutukset epäpuhtauksien kanssa. [48, 49, 50, 51, 52]

Seosaine	Epäpuhtausaine	Vaatus	Yhteisvaikutus
Liennut hiili	Fosfori	Liennutta hiiltä paljon rakenteessa	Kilpailevat keskenään raerajaerkautumispaikoista. Jos liennutta hiiltä on runsaasti, ei fosfori erkau- du yksin raerajoille.
Kromi	Fosfori	Hiili suotautuneena raerajoille	Kromi muodostaa fosforin kanssa yhteiserkautu- mia raerajalla, sillä fosforin ja kromin välinen ke- miallinen vetovoima on suurempi kuin raudan ja fosforin tai raudan ja kromin.
Molybdeeni	Fosfori	Liennutta hiiltä paljon rakenteessa / Molybdeeniä enemmän kuin 0,7 %	Hiili ja molybdeeni muodostavat M_2C -karbideja. Fosfori liukenee Mo-P-yhdisteistä ja kromi liuke- nee M_7C_3 -karbideista. Kromi ja fosfori muodosta- vat yhdisteitä, jotka erkautuvat raerajoille.
Nikkeli	Antimoni	Nikkeli- tai man- gaanierkaumia rae- rajoilla	Eivät muodosta raerajalle erkautuvia yhdisteitä. Nikkeli ja mangaani pienentävät liuenneiden epä- puhtausatomien kemiallista potentiaalia ja luovat niiden raerajaerkautumiselle heterogeenisiä ydin- tymispaikkoja.
	Tina		
Mangaani	Antimoni		
	Fosfori	Liuenneita seosai- neita ja epäpuhta- uksia rakenteessa	Muodostavat Mn-P-yhdisteitä, joiden kemiallinen potentiaali on raudassa pienempi ja jonka raeraja- erkautumisen vapaaenergia on suurempi kuin fos- forilla ja mangaanilla yksin.
Pii	Fosfori, tina, hiili ja kromi	Piitä paljon teräk- sessä	Nopeuttaa M_2C -karbidien muodostumista, jolloin M_7C_3 -karbideja sekä Mo-P- ja Mo-Sn-yhdisteitä ei synny. Johtaa kromi-fosforyhdisteiden erkautumi- seen ja liuenneen tinapitoisuuden kasvuun. Nostaa liuenneen fosforin kemiallista potentiaalia, mikä johtaa fosforin erkautumiseen raerajoille.

Vaikutusten jakaminen näihin kolmeen ryhmään ei ole täysin aukotonta, sillä osa reaktioista kilpailee keskenään ja osalla on sekä terästä haurastuttavia että haurastumista hidastavia vaikutuksia. Paras esimerkki tällaisesta seosaineesta on liennut hiili, jonka on havaittu kilpailevan erkautumispaikoista fosforin kanssa. Kilpailusta johtuen hiilen suotautuessa raerajoille pysyy fosforin pitoisuus raerajoilla mitättömänä. Tällöin hiiltä ei riitä matalahiilisessä teräksessä M_7C_3 -kromikarbidien muodostumiseen. Tämä johtaa kromin pysymiseen liuenneena ja fosfori-kromiyhdisteiden erkautumiseen raerajoille.[48] Suuri liunneen hiilen pitoisuus voi myös johtaa molybdeenin sitoutumiseen M_2C -karbidiksi. Tämä johtaa epästabiilimpien Mo-P-yhdisteiden ja M_7C_3 -kromikarbidien liukenemisen kautta rakenteeseen liunneen fosfori- ja kromipitoisuuden kasvuun. Kromikarbidien hajoaminen johtuu siitä, että hiilipitoisuuden ollessa vakio ovat M_2C -karbidien ja M_7C_3 -karbidien syntymisreaktiot keskenään kilpailevia. Sama reaktio voi tapahtua myös, jos molybdeenin osuus kasvaa suuremmaksi kuin 0,7 p%. Tällöin molybdeenin kyky muodostaa fosforia ja tinaa sitovia Mo-P- ja Mo-Sn-yhdisteitä heikkenee ja M_2C -karbidin muodostumisreaktio tulee vallitsevaksi. Tämä johtuu siitä, että hilaan ei pysty liukenemaan enempää molybdeeniä kuin 0.7 p%. Liukenematon molybdeeni alkaa muodostaa rakenteeseen M_2C -karbideja, jolloin kromirikkaat M_7C_3 -karbidit liukenevat.[51] Nämä reaktiot haurastuttavat terästä, sillä ne johtavat liuostilaisen kromin ja fosforin pitoisuuksien kasvamiseen austeniitissa, mikä mahdollistaa kromin ja fosforin muodostamien yhdisteiden erkautumisen raerajalle. Fosforin ja kromin kyky muodostaa yhdisteitä on selitetty sillä, että kromin ja fosforin välinen kemiallinen vetovoima on suurempi kuin fosforin ja raudan tai kromin ja raudan väliset vetovoimat. Kyseistä ilmiötä kutsutaan yhteiserkautumiseksi. [50, 51]

Hieman erilaisia yhteiserkautumisreaktioita on havaittu nikkelin ja antimonin, nikkelin ja tinan sekä mangaanin ja antimonin välillä [41]. Näiden yhdisteiden yhteiserkautumisreaktioiden toimintaperiaate perustuu nikkelin ja mangaanin kykyyn pienentää liunneen antimonin ja tinan kemiallista potentiaalia, mikä johtaa suurempaan raerajaerkautumisen vapaaenergiamuutokseen. Tämän lisäksi raerajoilla olevat nikkeli- ja mangaanierkaumat toimivat epäpuhtausaineiden rearajaerkautumisen mahdollistavina heterogeenisinä ydintymispaikkoina. Näistä yhteiserkautumisreaktiosta mangaanin ja antimonin yhteisvaikutus on heikompi kuin nikkelin ja antimonin tai nikkelin ja tinan. [41, 48, 49] Siksi onkin yleisempää, että mangaani yhteiserkaantuu antimonin sijasta fosforin kanssa. Mangaanin ja fosforin taipumus yhteiserkautumiseen selittyy niiden kyvyllä pienentää kemiallista potentiaaliaan raudassa muodostamalla Mn-P-yhdisteitä. Nämä yhdisteet erkautuvat raerajalle, koska niiden raerajaerkautumisen vapaaenergian muutos on suurempi kuin mitä mangaanilla tai fosforilla olisi erkautuessaan yksin. Toki jos teräksessä on fosforia vähemmän kuin antimonina, voi antimoni erkaantua sekä mangaanin että tinan kanssa.[50, 52] Samoin jos teräksessä on enemmän tinaa kuin antimonina, voi nikkeli yhteiserkaantua myös tinan kanssa kasvattamalla tinan raerajaerkautumisen ajavaa voimaa. [51]

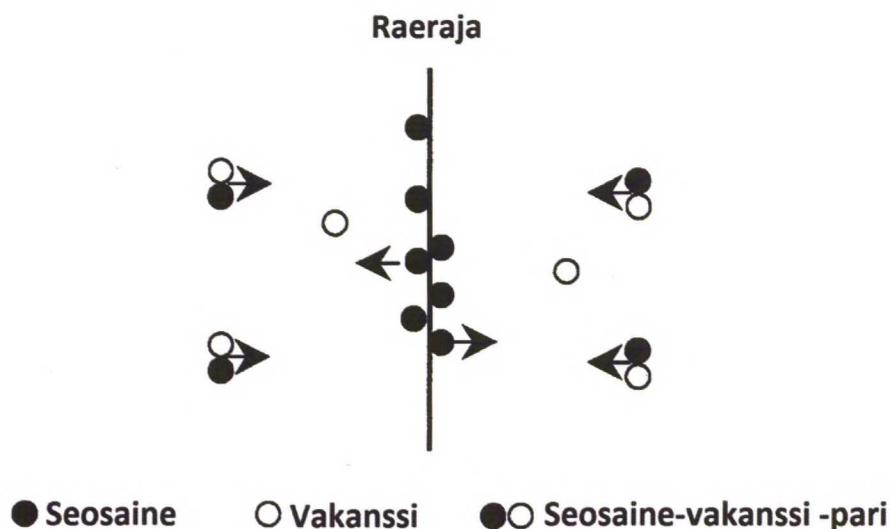
Toisin kuin muut seosaineet pii ei yhteiserkaudu epäpuhtauksien kanssa. Sen sijaan se voimistaa teräksen haurastumista vaikuttamalla päästöissä syntyvien karbidien muodostumiseen. Kokeissa on havaittu, että piitä sisältävissä teräksissä M_2C -karbidin muodostuminen alkaa nopeasti. Tämä johtaa siihen, että molybdeeni ei pysty sitomaan teräksessä olevaa fosforia ja tinaa itseensä eikä hiiltä riitä myöskään liuostilaisen kromin sitovien karbidien syntymiseen. Pii myös nostaa liunneen fosforin kemiallista potentiaalia, mikä helpottaa fosforin erkaantumista raerajoille. Tästä johtuen piin pitoisuuden kasvattaminen teräksessä johtaa fosforin raerajapitoisuuden kasvamiseen. [52]

Seuraavassa luvussa tarkastellaan epäpuhtausatomien erkautumiskinetiikkaa päästön aikana muiden kuin piin osalta. Toisin kuin aiemmin luultiin, epäpuhtauksien erkautuminen ei noudata tasapainoin mukaisen erkautumisen teoriaa.

4.2.7 Epäpuhtauksien erkautumismekanismit

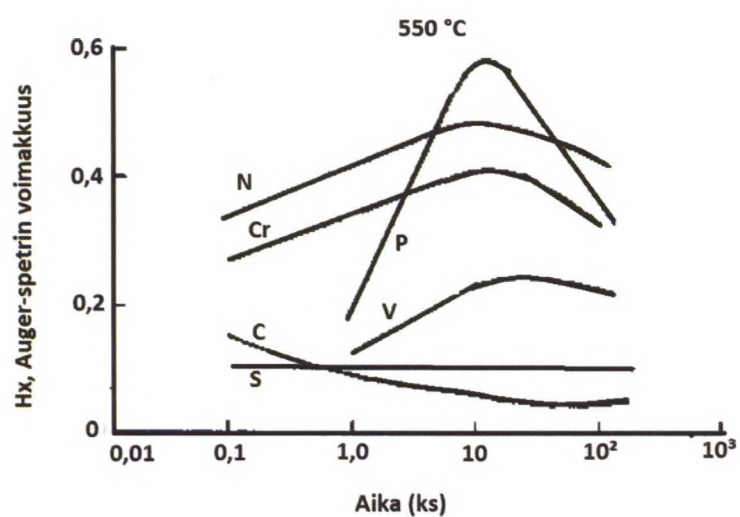
Aiempi teoria ylempää päästöhaurautta aiheuttavien epäpuhtauksien erkautumismekanismista perustui Mcleanin ja Seahin esittelemään tasapainon mukaisen erkautumisen (equilibrium segregation) teoriaan. Teorian mukaan epäpuhtausatomien raerajaerkautumisen ajavavoima syntyy raerajan ja sisustan liuosatomien välisestä vääristymisenergiaerosta. Jäähdytymisen aikana rakeen sisällä liuenneet atomit vääristävät hilaa, mikä kasvattaa sitä vääristäviä jännityksiä. Koska raeraja on jo valmiiksi epäjärjestynyt, voivat nämä hilaa vääristävät jännitykset pienentyä seosatomien erkautuessa raerajoille. Tämä kasvattaa rearajaerkautumisen ajavaa voimaa. Tätä ilmiötä kutsutaan tasapainoisen mukaiseksi erkautumiseksi, koska seosaineiden erkautuminen pinnoille ja raerajoille jatkuu, kunnes koko rakenteen vapaa-energia saavuttaa pienimmän mahdollisen arvonsa. [53] Viimeaikaiset tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet, että tämä tasapainon mukaisen erkautumisen teoria ei pysty selittämään kokonaan nuorrutuskäsittelyn aikana havaittuja epäpuhtausatomien erkautumisreaktiota. [53, 54, 55] Epäpuhtausatomien erkautumista kontrolloivan mekanismin on havaittu vaihtelevan nuorrutuskäsittelyn eri vaiheissa [53, 53]. Kappaleen karkaisun aikana epäpuhtausatomien erkautuminen tapahtuisi tasapainottoman mukaisen yhteiserkautumisen (non-equilibrium cosegregation) mekanismilla. Sen sijaan päästöhehkutuksen aikana epäpuhtauksien erkautuminen tapahtuu yhteismekanismilla, jossa vain osassa saavutetaan tasapaino.[54, 56]

Ei-tasapainon mukaisen yhteiserkautumisen mekanismi perustuu teräkseen syntyvien vakanssien, liuenneiden seosaineiden ja seosaine-vakanssiparien hehkutuksen aikana muodostamaan tasapainoon. Tämä tasapaino järkkyy, kun teräksen lämpötilaa lasketaan sammutuksen aikana ja vakanssien konsentraatio alkaa pienetä niiden siirtyessä rakenteessa oleviin vakanssinieluihin kuten raerajoille, joissa niistä tulee osa raerajaa. Vakanssien konsentraation pienentyminen johtaa seosaine-vakanssiparien hajoamisen kautta seosainegradientin syntyymiseen raerajan ja kiteen keskustan välille. Tämä ajaa seosaineet erkautumaan raerajoille. Song Shenhuan ja Xu Tingdongin tekemien tutkimusten mukaan seosaineiden pitoisuuden kasvaessa raerajoilla alkaa tämä konsentraatiogradientti hitaasti pienetä. Lopulta reaktio kääntyy vastakkaisuuntaiseksi ja seosaineet alkavat siirtyä diffuusion avulla takaisin rakeiden keskustaan.[54, 57] Kuvallinen esitys vakanssi-seosaineparien diffuusiosta raerajalle ja seosaineen diffuusiosta pois raerajalta esitetään kuvassa 38 [53].



Kuva 38. Kuvallinen esitys, jossa voi nähdä, miten seosaine-vakanssipari diffundoituu raerajalle tasapainottoman yhteiserkautumisen alussa ja miten se hitaasti diffundoituu pois raerajalta kriittisen ajan ylityksen jälkeen. [53]

Tutkimuksen mukaan seosaineen sidosenergiavakanssin kanssa tulee olla välillä 14,47–57,87 kJ/mol, jotta se voi muodostaa tasapainottomaan yhteiserkautumiseen vaadittavan vakanssi-seosaineparin [57]. Kokeellisesti on silti havaittu että myös seosaineet, joiden sitoutumisenergia ei mahdollista tämän parin syntymistä, voivat erkautua tasapainottoman yhteiserkautumisen menetelmällä. Onkin havaittu, että jos kahdella seosaineella on taipumus muodostaa yhdisteitä kuten kromilla ja typellä, kromin taipumus erkautua tasapainottoman yhteiserkautumisen mekanismilla johtaa myös typen erkautumiseen raerajoille. Vastaava reaktio on huomattu useilla muillakin päästöaurautta aiheuttavilla epäpuhtauksilla. [57. 58] Esimerkki seos- ja epäpuhtausainepitoisuuksien muutoksesta raerajoilla päästöajan kasvaessa 550 celsiusasteen päästöhehkutuksen aikana voidaan nähdä kuvassa 39. Kuvasta käy hyvin ilmi, että myös vakanssi-seosainepareja muodostamattomat aineet, kuten typpi, käyttäytyvät samoin kuin kromi, joka muodostaa parin vakanssin kanssa. Kuvan seosainepitoisuudet on mitattu Auger-elektronispektroskopiolla ja tulokset on esitetty teräksen rautapitoisuuden avulla normalisoidulla Auger-spektrin voimakkuuden avulla. Mitä suurempi seosaineen pitoisuus raerajalla on, sitä voimakkaampi seosaineen Auger-spektrin piikki on. Tutkimukseen on käytetty NiCrMoV-terästä, jonka hiilipitoisuus on 0,24 p%. [57]



Kuva 39. Nuorrutusteräksissä tavattujen seos- ja epäpuhtausaineiden raerajapitoisuuksien muutos tasapainottoman yhteiserkautumisen vaikutuksesta 550 celsiusasteen päästölämpötilassa. Pitoisuudet mitattu Auger-elektronispektroskopiolla ja tulokset esitetty teräksen rautapitoisuuden avulla normalisoidun Auger-spektrin voimakkuuden avulla. Aika tuloksissa esitetty logaritmisessa asteikossa kilosekunteina.[57]

5 Haurausilmiöt

Kun päästö suoritetaan joko lämpötilavälillä 250–400 tai 450–600 celsiusastetta, huomataan teräksen iskusitkeydessä yleensä voimakas putoaminen. Tätä ilmiötä kutsutaan ilmenemislämpötilansa mukaan joko alemmaksi tai ylemmäksi päästöhauraudeksi. Vertailtaessa näitä haurausilmiötä keskenään on havaittu niiden aiheutuvan eri tekijöistä. [9, 43, 59]

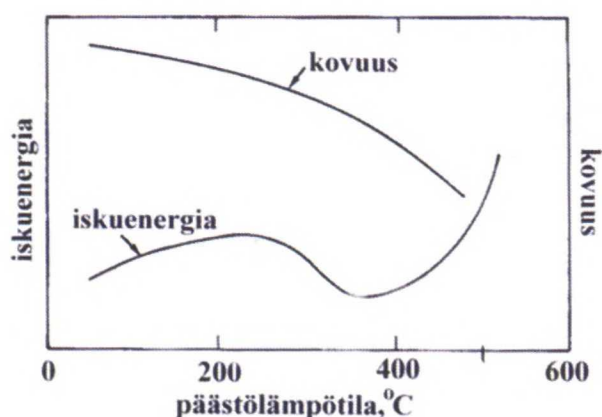
Seuraavissa luvuissa tutustutaan tarkemmin alempaan päästöhaurauteen, ylempään päästöhaurauteen ja muihin päästön aikana havaittaviin haurausilmiöihin, kuten vetyhaurauteen. Luvuissa pyritään selvittämään mitkä rakenteelliset muutokset aiheuttavat haurauden, miten hauraus ilmenee ja miten haurastuminen pystytään korjaamaan tai kokonaan välttämään.

5.1 Alempi päästöhauraus

Tutkittaessa alemmaa päästöhaurautta on havaittu, että kertaalleen korkeammassa lämpötilassa päästetty teräs ei menetä sitkeyttään uudestaan, vaikka päästö toistettaisiin uudelleen alemman päästöhaurauden lämpötilavälillä. Tämä johtuu siitä, että korkeammassa lämpötilassa suoritettu päästö poistaa rakenteessa olevan ϵ -karbidin. Alemmaa päästöhaurautta kutsutaankin yleisesti palautumattomaksi haurastumiseksi. [18, 43, 59]

Alemman päästöhaurauden syynä pidetään päästön toisessa vaiheessa martensiitin ympärille syntyvää ϵ -karbidia ja kolmannessa vaiheessa syntyvää sementiittiä. Koska päästö ei etene kolmatta vaihetta pidemmälle, muodostuu lopullinen rakenne kovasta martensiitista, hauraasta ϵ -karbideista, sementiitistä ja raerajoilla olevista epäpuhtauserkaumista. Tämän rakenteen hauraus johtuu usean tekijän yhteisvaikutuksesta. Ensinnäkin rakenteeseen jäänyt martensiitti ei pysty muuttumaan sitkeämmäksi päästömartensiitiksi. Toiseksi ϵ -karbidit ovat muodostuessaan ohuita sementiittilamelleja, jotka toimivat päästön kolmannessa vaiheessa syntyneen sementiitin kanssa tehokkaina murtuman ydintymispaikkoina ja mahdollistavat murtuman helpon etenemisen. [25, 33, 59, 60, 61] Kolmanneksi perinnäisen austeniitin raerajoilla olevat epäpuhtausatomit mahdollistavat murtuman etenemisen raerajoja pitkin [33, 61]. Erityisesti ϵ -karbideihin liuennut tyyppi voi vapautua hilaan ja muodostaa hauraita nitridejä. [62] Seos- ja epäpuhtauserkaumien vaikutus korostuu erityisesti paljon piitä sisältävissä teräksissä, joiden haurastuminen voi johtua piin muodostamien dislokaatioiden, kaksosrajojen ja linssirajojen lukkiutuessa [63]. Austeniitin raerajoilla olevat seos- ja epäpuhtausaineet voivat mahdollistaa myös muiden matriisin sisällä olevien seos- ja epäpuhtausaineiden erkautumisen raerajoille. Erkautuminen voi tällöin tapahtua riippumatta siitä, olisiko se normaalisti kineettisesti mahdollista kyseisellä lämpötila-alueella seos- ja epäpuhtausatomien yhteiserkautumisen kautta. [33, 47, 48, 49, 50]

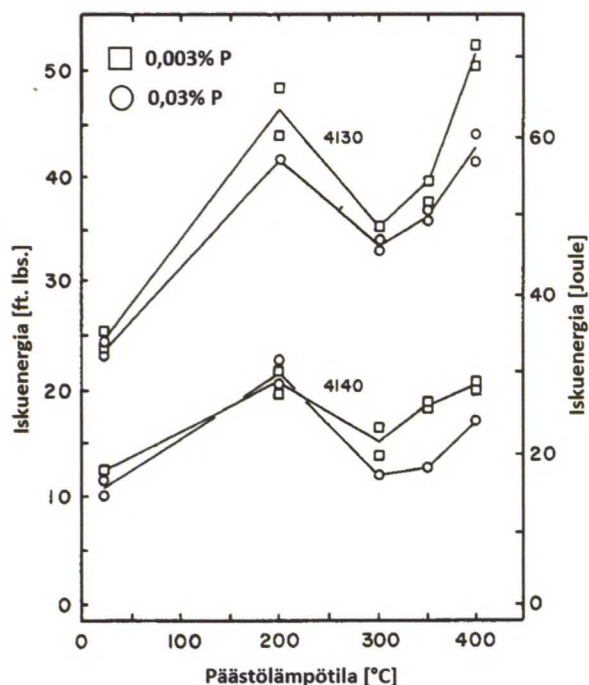
Tutkittaessa alemman päästöhaurauden mekaanisia vaikutuksia voidaan huomata, että hauraus ilmenee Charpy V -iskusitkeyskokeessa alentuneena iskusitkeytenä ja teräksen kasvaneena taipumuksena raerajamurtumiseen [33, 59, 61, 64]. Onkin tyypillistä, että alemman päästöhaurauden takia teräs saavuttaa iskusitkeysminimin 250–400 celsiusasteen päästössä. Sen sijaan alempi päästöhauraus ei vaikuta mitenkään teräksen kovuuteen, vaan kovuus jatkaa normaalisti laskuaan päästön aikana lämpötilan noustessa. Tämä on helppo nähdä kuvasta 40, jossa iskusitkeys nousee aluksi päästölämpötilan noustessa, kunnes se alkaa kääntyä laskuun päästölämpötilan noustessa alemman päästöhaurauden alueelle ja lopulta kääntyy uuteen nousuun lämpötilan kasvaessa yli 360 celsiusasteen. [33, 60, 61]



Kuva 40. Alemman päästöhaurauden vaikutus sitkeyteen ja kovuuteen CrMo-tyyppisessä nuorrutusteräk- sessä. [33]

Riippumatta siitä, tapahtuuko murtuminen hauraasti vai sitkeästi, murtuminen alkaa yleensä leikkautumalla Charpy V -iskusauvan V-uran pohjalta. Mitä pienempi materiaalin kyky muovautua tällä alueella on, sitä pienempi materiaalin iskutietoisuus on. Se, huomataanko haurausilmiö testillä, riippuu kokeessa käytetystä muodonmuutosnopeudesta. Standardin mukaisessa Charpy V -iskutietoisuuskokeessa muodonmuutosnopeus on 10^3 s^{-1} , joka riittää hyvin rakenteen haurastumisen havaitsemiseen. Sen sijaan testattaessa 41CrMo4-terästä kokeella, jonka muodonmuutosnopeus oli vain $2,7^3 \text{ s}^{-1}$, ei kokeessa havaittu alemman päästöhaurauden vaikutuksia.[25] Tosin koska alemmaan päästöhaurauteen vaikuttaa enemmän teräksen mikro- rakenne kuin siinä olevat epäpuhtaudet, ei iskutietoisuuskoe sovellu kunnolla sen havaitsemiseen. Tutkittaessa alemman päästöhaurauden murtuman syntymistä on havaittu, että se syntyy kriittisen jännityskohdan si- jasta niin sanotulle matalan muokkauslujittumisen alueelle. Teorian mukaan tämä alue syntyy muokkauk- sen yhteydessä rakenteessa olevien Fe_3C -levyjen kääntyessä, ja tämän voi havaita paremmin torsiokokees- sa.[60]

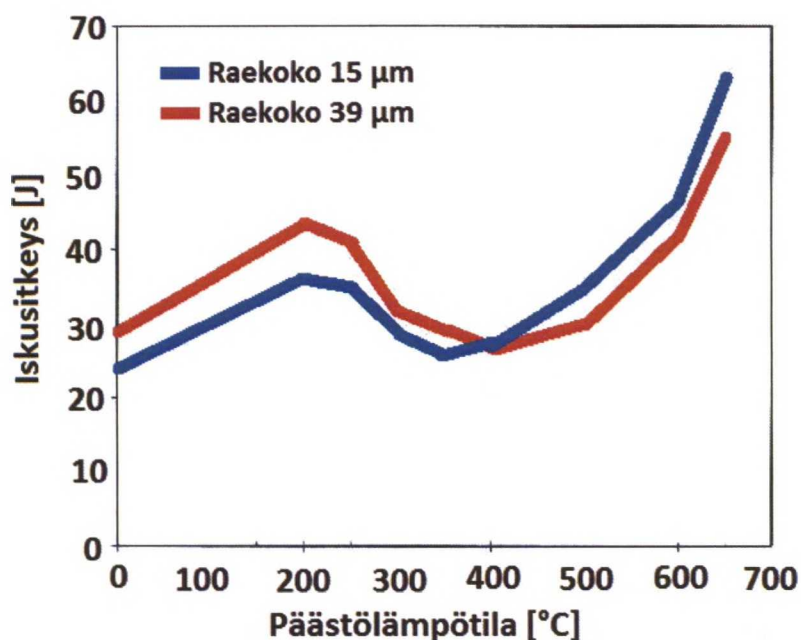
Vaikka erkaumien vaikutus on alemmassa päästöhauraudessa pienempi kuin ylemmässä päästöhauraudes- sa, teräksen epäpuhtausaine- ja hiilipitoisuuden on havaittu vaikuttavan päästössä saavutettavaan iskutietoisuuteen. Teräksessä olevista epäpuhtauksista fosfori haurastuttaa terästä eniten. Mitä suurempi teräksen fosforipitoisuus on, sitä suuremmalla todennäköisyydellä murtuma etenee rakenteessa perimmäisen aus- teniitin raerajoja pitkin. [25, 60, 61] Hiili kilpailee fosforin kanssa erkautumispaikoista, joten korkean hiilipi- toisuuden teräksissä fosforin raerajaerkautuminen hidastuu.[48, 49] Hiili- ja fosforipitoisuuden vaikutukset ilmenevät kuvasta 41, jossa vertaillaan kahden hiilipitoisuudeltaan erilaisen teräksen iskutietoisuutta eri pääs- tölämpötiloissa. Teräksessä 4130 hiiltä on 0,28...0,33 p% ja teräksessä 4140 0,38...0,43 p%. Vertaillaessa näiden terästen käyttäytymistä päästölämpötilavälillä 200–400 celsiusastetta voidaan huomata, että mata- lahiilisemmän teräksen haurastuminen on suurempaa kuin korkeahiilisellä teräksellä. Samoin vertaamalla kuvan terästen iskutietoisuusarvoja eri fosforipitoisuuksilla havaitaan suuremman fosforipitoisuuden pien- tävän iskutietoisuutta enemmän matalahiilisessä teräksessä kuin korkeahiilisessä teräksessä. [25]



Kuva 41. Teräksen hiili- ja fosforipitoisuuden vaikutus teräksen iskutheyteen ja suhteellisen haurastumisen määrään eri päästölämpötiloilla kahden eri hiili- ja fosforipitoisen teräksen avulla. [25]

Seosaineiden vaikutuksen lisäksi alemmaan päästöhaurauteen vaikuttaa alkuperäisen austeniitin raekoko. Mitä suurempi tämä raekoko on, sitä pienempi on raerajojen suhteellinen pinta-ala. Tämä johtaa epäpuhtausraekoiden raerajatiheyden kasvuun ja suhteellisesti voimakkaampaan alemman päästöhaurauden aiheuttamaan haurastumiseen. Suuremman raekoon teräksen suurempi iskutheys selittyy suuremman raekoon aiheuttaneen joko pidemmän hehkutusajan tai korkeamman hehkutuslämpötilan vaikutuksesta. Korkeampi hehkutuslämpötila ja pidempi -aika johtavat M_s -lämpötilan alenemiseen, jolloin rakenteeseen jää enemmän martensiittia sitkeämpää jäännösausteniittia.

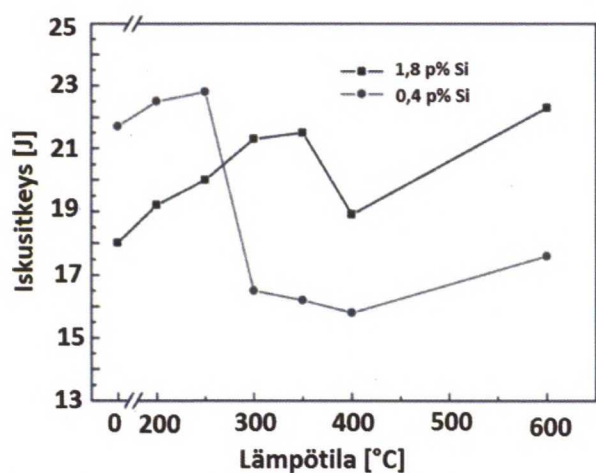
Austeniitin raekoon ollessa pienempi syntyy rakenteeseen enemmän martensiittia ja epäpuhtausatomien raerajatiheys ei kasva niin suureksi, koska raerajaa on rakenteessa enemmän. Nämä austeniitin raekoon vaikutukset osoitetaan kuvassa 42, jossa vertaillaan eri päästölämpötiloissa päästetyn 32NiCrMoV125-teräksen iskutheyttä 15 ja 39 mikrometrin perinnäisen austeniitin raekoolla. Lämpötilan noustessa yli 400 celsiusasteen tulee pienemmän austeniitin raekoon omaavasta teräksestä sitkeämpää. Tämä johtuu siitä, että pienten austeniittirakeiden sisään syntyneet pienet martensiittisäleet toimivat tehokkaampina murtuman etenemisen estäjinä kuin suureen austeniittirakeeseen syntyneet suuremmat martensiittisäleet. [61]



Kuva 42. 32NiCrMoV125-teräksen iskusitkeyden vaihtelu kahdella eri perinnäisen austeniitin raekolla eri päästölämpötiloissa. [61]

Matalahiilisillä teräksillä esiintyvä alempi päästöhaauraus ei välttämättä aina johda teräksen raerajamurtumaan. Tällöin madaltunut iskusitkeys johtuu pääosin rakenteeseen jääneistä suurista ja karkeista karbidi-partikkeleista.[25, 61] Tämänkaltaisissa alemman päästöhaaurauden murtumissa murtuma ydintyy rakenteen sisältämään karbidiin tai mikrovodiin. Mikrovodilla tarkoitetaan mikroskooppisen pientä vakanssia teräksen hilassa. Ydintymisen jälkeen murtuma etenee tasaisesti uusien mikrovoidien kasaantuessa murtuman eteen ja lopputuloksena syntyy sitkeämurtuma. Tällaiset murtumat ovat yleisiä, jos teräksessä ei ole paljon epäpuhtausaineita, mutta koska murtumiseen liittyy suuresti madaltuva iskusitkeys matalalämpötilapäästöissä, ovat murtumat silti alemman päästöhaaurauden aiheuttamia. [25]

Paras tapa estää alemman päästöhaaurauden esiintyminen on joko suorittaa päästö korkeammassa lämpötilassa tai kasvattaa päästettävän teräksen piipitoisuutta. Pii estää alemman päästöhaaurauden esiintymistä, sillä sen liukoisuus sementtiitiin on hyvin pieni. Tällöin sementtiitin kasvu hidastuu voimakkaasti päästön toisessa ja kolmannessa vaiheessa, koska piin tulee diffundoitua pois erkautuvasta sementtiitistä ennen sen kasvua. Tämä pitää matriisin raekoon pienenä ja vaikeuttaa näin ollen murtumien etenemistä sementtiitirakeita pitkin.[25, 61] Piin kyky hidastaa alempaa päästöhaaurautta näkyy kuvassa 43, jossa vertaillaan matalan piiseostuksen ja korkean piiseostuksen aiheuttamia iskusitkeyseroja alemman päästöhaaurauden esiintymisalueella. [65]



	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Ti	B
[p%]	0.22	0.40	1.47	0.97	0.68	0.35	0.05	0.04	0.017	0.004
[p%]	0.24	1.80	1.50	1.00	0.70	0.35	0.05	0.04	0.017	0.004

Kuva 43. Piiseostuksen vaikutus alempaan päästöaurastumiseen matalaseosteisella korkeanlujuuden nuorrutusteräksellä. [65]

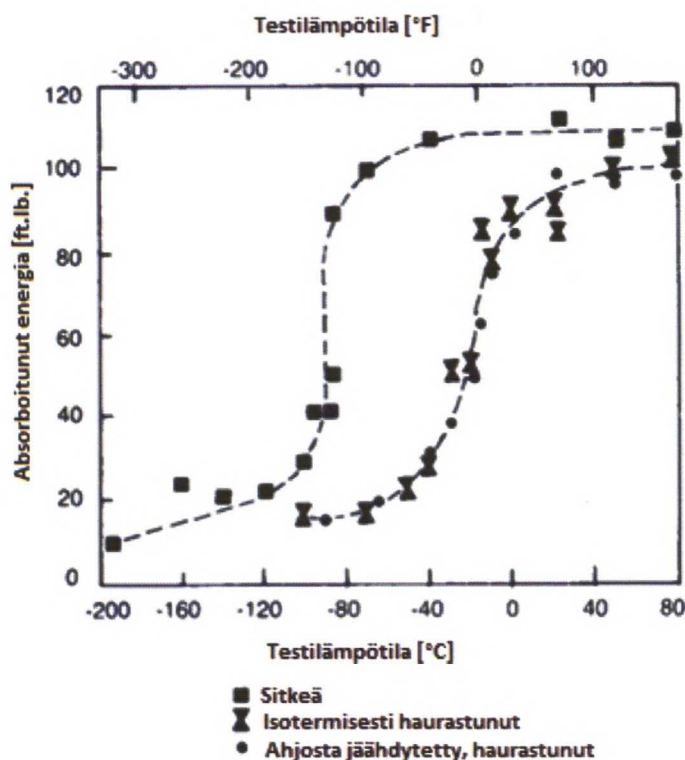
Piin lisäksi alemman päästöaurauden estämiseen voidaan käyttää muitakin seosaineita, jotka hidastavat päästön toisen ja kolmannen vaiheen reaktioita. Sen sijaan austeniitin hajaantumista nopeuttavat ja M_s -lämpötilaa alentavat seosaineet, kuten typpi ja mangaani, ovat haitallisia haluttaessa estää alempi päästöauraus.[9]

5.2 Ylempi päästöauraus

Ylemmän päästöaurauden on havaittu olevan erittäin yleistä mangaania, kromia, nikkeliä ja näiden seoksia sisältävissä nuorrutusteräksissä [33, 66, 67, 68]. Ylempi päästöauraus tunnetaan palautuvana. Tällä tarkoitetaan, että haurastuminen häviää, jos päästö suoritetaan lämpötilaväliä 450–600 celsiusastetta suuremmissa lämpötiloissa, mutta jos teräs jäähtyy hitaasti tämän lämpötilavälin läpi tai jos terästä käytetään kyseisellä lämpötilavälillä, se haurastuu uudestaan. [9, 24] Haurauden palautuminen voi tapahtua nopeasti, ja päästöaurautta on havaittu suurissa päästökäsiteltävissä kappaleissa, joiden nopea jäähtyminen ei ole mahdollista. Tämän takia ylemmän päästöaurauden syiden tutkimiseen on käytetty paljon resursseja.[25, 64] Tutkimuksissa on havaittu ylemmän päästöaurauden johtuvan epäpuhtausaineiden ja seosaineiden välillä tapahtuvasta yhteiserkautumisesta perinnäisen austeniitin raerajoille, mikä aiheuttaa teräksen raerajakoheesio- pienenemisen. Tämän lisäksi raerajoille syntyvät fosfori-, tina-, antimoni- ja arseenierkaumat mahdollistavat murtumien helpon ydintymisen ja etenemisen raerajoja pitkin. [66, 67, 68, 69, 70].

Teräksen haurastumisen lisäksi ylempi päästöauraus ilmenee sitkeä-haurastransitiolämpötilan muutoksena [25, 67, 68]. Transitiolämpötilan alapuolella murtuminen etenee alkuperäisiä austeniitin raerajoja pitkin ja teräs murtuu hauraasti. Sen sijaan transitiolämpötilan yläpuolella murtuma etenee (100)-tasoa pitkin ferriittirakeiden lävitse ja tuloksena on sitkeä murtuma. Teräksen transitiolämpötila voi nousta haurastumisen aikana huomattavan korkeaksi verrattuna vastaavaan sitkeään teräkseen.[33, 67] Muutos voidaan nähdä kuvassa 44, josta transitiolämpötilapiste löytyy S-käyrän kohtisuoran osan keskeltä. [25, 67, 68] Tämän-

kaltaisessa kokeessa transitiolämpötilakriteerinä käytetään murtopinnan ulkonäköä eli kohtaa, jossa puolet murtopinnasta on murtunut hauraasti. Matalassa lämpötilassa tehdyllä vetokokeella voidaan myös saada teräksen haurastuminen esille, mutta paremmin se onnistuu suurilla muodonmuutosnopeuksilla, jotka saadaan aikaan iskutestikokeessa. Iskutestikoetta vastaan on esitetty kritiikkiä, koska matalissa lämpötiloissa ja haurastumattomassa rakenteessa murtuma etenee lohkomurtumana. Näin ollen kokeella ei pystytä mittaamaan raerajojen koheesiovoimia tai niissä tapahtuvaa haurastumista. [66]

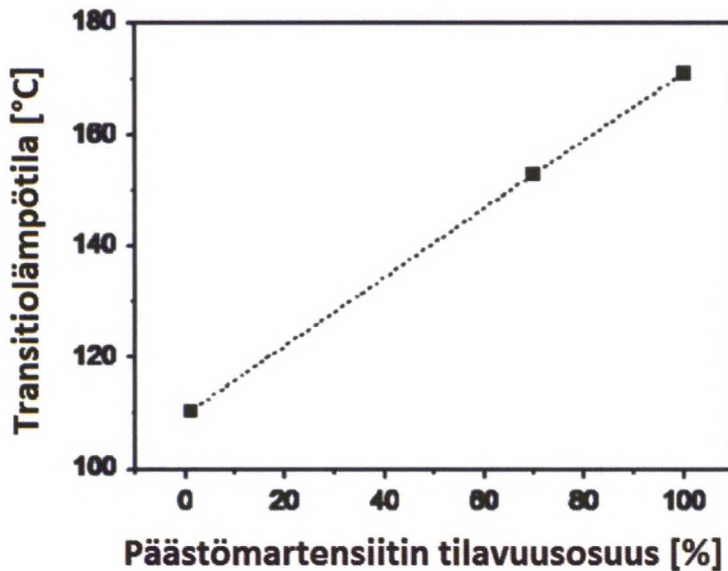


Kuva 44. Transitiolämpötilan muutos ylemmän päästöhaurauden vaikutuksesta. [25]

Ylemmästä päästöhauraudesta saadaankin eniten tietoa tutkimalla epäpuhtausaineiden raerajakonsentraatiota. Raerajojen koostumusta voidaan tutkia joko raerajaetsausmenetelmällä, Auger-elektronispektroskopiolla tai pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tehdyllä raerajojen röntgendiffraktiotutkimuksella. [67, 70, 71] Näistä raerajaetsausmenetelmällä voidaan tutkia yksittäisten epäpuhtausaineiden pitoisuuksia käyttämällä esimerkiksi spesifisesti fosforiyhdisteitä syövyttävää pikriinihappoa, jonka raerajalle syövyttämän uran syvyys vastaa tällöin sen fosforipitoisuutta. [67] Auger-elektronispektroskopiolla sen sijaan pystytään mittaamaan kaikkien raerajoilla olevien aineiden pitoisuuksia, ja siksi Auger-elektronitutkimuksia käytetäänkin ylemmän päästöhaurauden tutkimisessa laajalti. [67, 71, 70] Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tehtyjä röntgendiffraktiotutkimuksia käytetään usein näitä kahta menetelmää tukevana tutkimusmenetelmänä, koska vaikka sillä saadut tulokset ovat hyvin tarkkoja, rajoittaa näytealueen pieni koko menetelmän käyttöä laajemmassa mittakaavassa. [70]

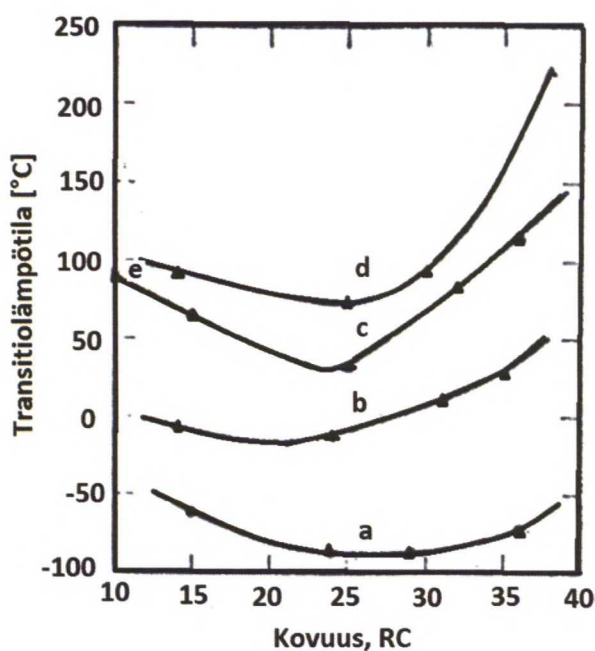
Tutkittaessa eri mikrorakenteiden vaikutusta teräksen transitiolämpötilaan on havaittu, että mitä suurempi päästömartensiitin tilavuusosuus päästön jälkeen on, sitä korkeampi transitiolämpötila teräksellä on. Pääs-

tömartensiitin syntymisen on tutkimuksissa havaittu johtavan epäpuhtausaineiden voimakkaaseen erkautumiseen perinnäisen austeniitin raerajoille, sillä päästöhaurautta aiheuttavat epäpuhtausaineet erkautuvat ainoastaan joko suuren kulman raerajoille tai korkean epäjärjestyksen rajapinnoille. Päästetyssä rakenteessa näiden vaatimusten täyttäviä rajapintoja ovat ainoastaan perinnäisen austeniitin raerajat. Päästömartensiitin tilavuusosuuden ja transitiolämpötilan nousun suhde esitetään kuvassa 45, jossa tutkittiin raerajan ominaisuuksien vaikutusta fosforin raerajaerkautumiseen ja ylemmässä päästöhauraudessa havaittuun transitiolämpötilan nousuun SA508 -teräksissä. [72, 67]



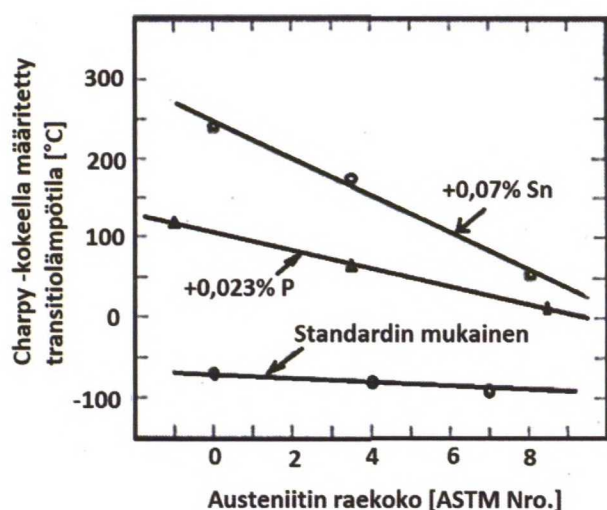
Kuva 45. Päästömartensiitin tilavuusosuuden kasvun vaikutus raerajaerkautumisen aiheuttamaan transitiolämpötilan nousuun. [67]

Verrattaessa päästetyn martensiitin haurastumistaipumusta bainiittisen ja perliittisen mikrorakenteen haurastumiseen on martensiittisen rakenteen haurastumisen havaittu olevan voimakkainta. Perliittisellä rakenteella se taas on vähäisintä, ja täysin bainiittinen rakenne asettuu näiden kahden ääripään välille. [67, 74] Haurastumisero martensiitin ja bainiitin välillä johtuu siitä, että bainiitilla murtumisjännityksen lämpötilariippuvuus on pienempi kuin martensiitilla. Bainiitin ja martensiitin välillä havaittuun eroon vaikuttaa myös se, että bainiitissa murtuma etenee ferriitti/ferriitti-raerajoja pitkin, kun taas martensiitissa murtuma etenee perinnäisen austeniitin raerajoja pitkin. [67, 72] Selvimmin mikrorakenteen vaikutus voidaan nähdä kuvasta 46, jossa on määritetty transitiolämpötila kovuuden funktiona. a)-käyrä kuuluu martensiitille, joka ei ole päästöhauras, b)-kuvaaja päästöhauraille martensiitille, c)-käyrä ei-päästöhauraille bainiitille, d)-kuvaaja päästöhauraille bainiitille ja e)-käyrä ferriittis-perliittiselle rakenteelle.[72]



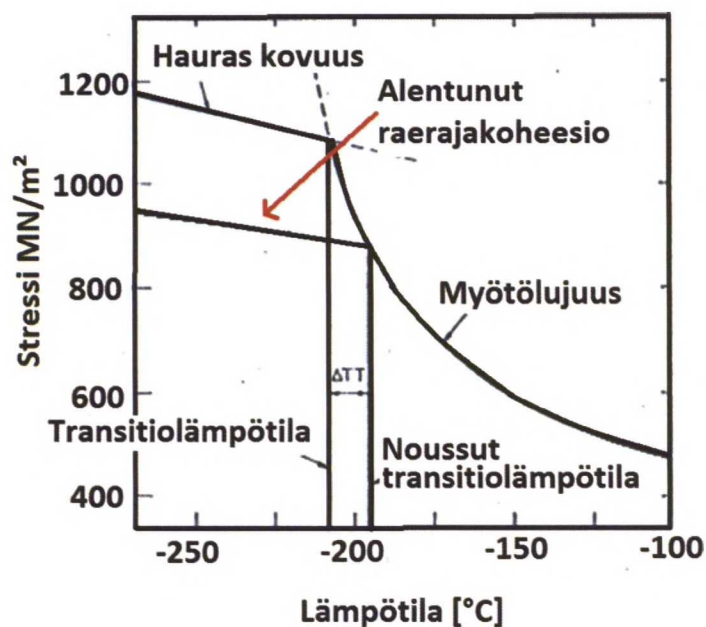
Kuva 46. Transitiolämpötilan muutos kovuuden funktiona; sitkeä martensiitti (a), hauras martensiitti (b), sitkeä bainiitti (c), hauras bainiitti (d) ja ferriittis-perliittinen rakenne (e). [72]

Päästömartensiitin tilavuusosuuden lisäksi myös perinnäisen austeniitin raekoon on havaittu vaikuttavan teräksen transitiolämpötilaan. [33, 67, 73] Mitä suurempi teräksen perinnäisen austeniitin raekoko on, sitä hauraampi teräksestä ylemmän päästöhaudauden takia tulee. Austeniitin raekoon vaikutus transitiolämpötilaan osoitetaan kuvassa 47, jossa on päästöhehkutettu standardin mukaista, 0,023 prosenttia fosforilla ja 0,07 prosenttia tinalla seostettua 3 % Ni 1 % Cr 0,3 % C -terästä 450 celsiusasteen lämpötilassa 168 tunnin ajan. Ilmiselvästi epäpuhtaudet kasvattavat transitiolämpötilan riippuvuutta alkuperäisen austeniitin raekoosta. [67, 74]



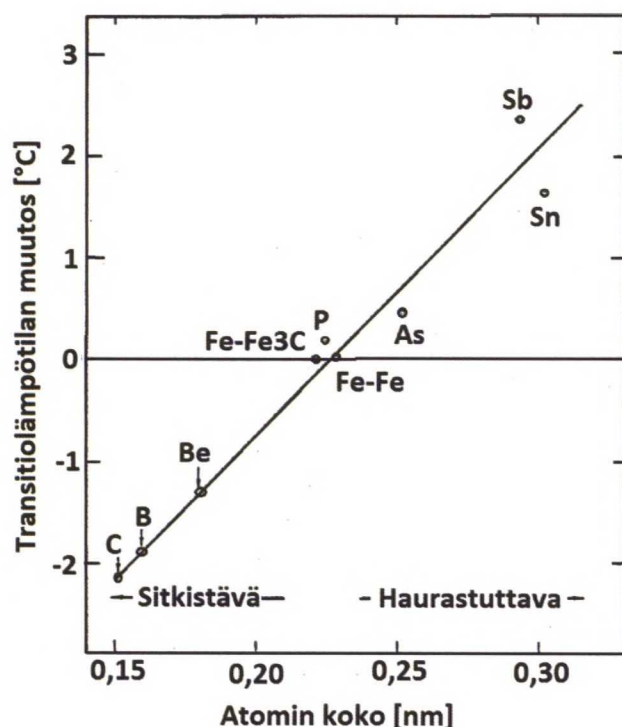
Kuva 47. Austeniitin raekoon ja epäpuhtausatomien vaikutus 3%Ni-1%Cr-0,3C-teräksen Charpy V -iskutkeys-kokeessa havaittuun transitiolämpötilaan. [74]

Teräksen kovuuden on myös havaittu vaikuttavan transitiolämpötilaan, sillä erkautumien pakkautuminen raerajoille johtaa tyypillisesti raerajojen koheesion vähentymiseen sekä kovien ja hauraiden metalliseosten syntymiseen. [25, 72, 73]. Koheesion pienemisellä tarkoitetaan raerajoja yhdessä pitävien voimien pienemistä, kun raerajojen välinen etäisyys kasvaa sinne syntyvien erkaumien vaikutuksesta. Koheesion pieneminen tapahtuu yleensä perinnäisen austeniitin raerajoilla, mutta sitä on havaittu myös muilla suuren kulman raerajoilla [70, 74, 75]. Koheesion pienemisen vaikutus transitiolämpötilaan voidaan havaita hyvin kuvasta 48, jossa raerajakoheesion pienetessä myös myötölujuus pienenee samalla kun teräksen transitiolämpötila alkaa nousta. [76]



Kuva 48. Raerajakoheesio pienenemisen vaikutus teräksen myötölujuuden pienenemiseen ja transitiolämpötilan kohoamiseen. [76]

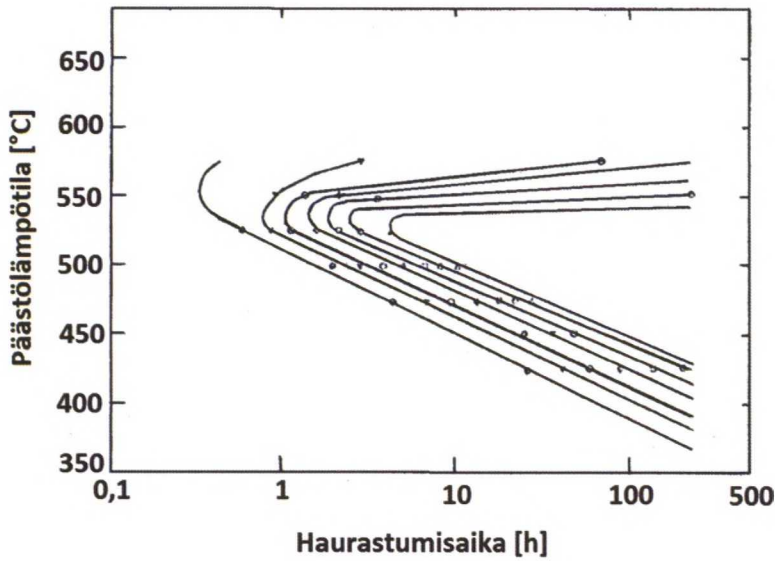
Verrattaessa eri epäpuhtausaineiden terästä haurastuttavaa vaikutusta voidaan nähdä niiden atomien koon vaikuttavan suuresti teräksen haurastumiseen [25, 75]. Mitä suurempi epäpuhtausatomi on, sitä suuremman tilan se vaatii erkautuessaan raerajalle. Tämä kasvattaa raerajaa ”repivää” jännitystä ja se voidaan havaita raerajakoheesio pienenemisenä. [74,76] Tämä epäpuhtausatomien vaikutus voidaan huomata kuvasta 49, jossa verrataan seos- ja epäpuhtausatomien atomikokoa niiden raerajaerkautumisen aiheuttamaan transitiolämpötilan nousuun. Aineiden aiheuttamat transitiolämpötilan muutokset ovat ilmoitettu niin, että raerajan joka sadas atomi olisi kyseinen seos- tai epäpuhtausatomi. Puhtaasti atomikoon vaikutusta vertailtaessa voidaan nähdä, että antimoni haurastuttaa terästä eniten. Tosin koska fosforin erkautumista tapahtuu jo teräksen austenitoinnin aikana, nousee sen pitoisuuden kontrollointi ylemmän päästö-haurauden estämisessä paljon kriittisemmäksi.[9, 75, 76]



Kuva 49. Raerajalle konsentroituneiden epäpuhtauksien vaikutus atomikoon funktiona transitiolämpötilan muutokseen raerajatasossa, jossa joka sadas atomi on kyseinen epäpuhtausatomi. [76]

Epäpuhtauksien lisäksi piin, mangaanin, alumiinin, vanadiinin ja typen on havaittu edistävän teräksen haurastumista pienentämällä rearajakoheesiota [25, 77]. Yksittäisinä näiden seosaineiden erkautumistaipumus on verrattain pieni, mutta kun paikalla on epäpuhtausaineita kuten fosforia, alkaa koheesiota pienentävää erkautumista tapahtua huomattavassa määrin. Tämä voidaan estää seostamalla teräkseen alle 0,5 prosenttia molybdeenia, koska $(\text{Mo}, \text{Fe})_3\text{P}$ - ja Mo-P-yhdisteiden muodostumista ajava voima on suurempi kuin muiden fosforiyhdisteiden. Molybdeeni pystyy näin sitomaan fosforin $(\text{Mo}, \text{Fe})_3\text{P}$ - ja Mo-P-erkaumiksi. Nämä molybdeenierkaumat kasvattavat rearajakoheesiota ja estävät toisten haitallisten fosforierkaumien synnyn. Sen vuoksi molybdeenin katsotaan olevan kriittinen seosaine nuorrutusteräksissä. [25, 70]

Ylemmän päästöhaurautumisen haurastumisilmiön kinetiikka seuraa tyypillisesti eräänlaista C-käyrää, jossa päästölämpötila ja -aika ovat muuttujina. Pienin haurastumiseen vaadittu aika osuu noin 550 celsiusasteen lämpötilan kohdalle [25]. Tätä lämpötilaa kutsutaan yleisesti kriittiseksi ylemmäksi päästöhaurautumislämpötilaksi ja se riippuu teräksen seostuksesta. Päästölämpötilan ollessa korkeampi tai matalampi kuin tämä kriittinen lämpötila päästöhaurautumisen kehitys hidastuu [33]. Jos ensimmäinen havaittava transitiolämpötilan muutos vie 550 celsiusasteen lämpötilassa tunnin laskettaessa päästölämpötilaa 375 celsiusasteeseen, vaatii vastaava transitiolämpötilan muutos useita satoja tunteja. Vastaavasti haurauden poistava hehkutus ylemmän päästöhaurautumisen esiintymislämpötilavälin yläpuolella vaatii vain muutamia minuutteja. [40] Kuvassa 50 nähdään Ni-Cr-seosteisen teräksen C-käyrä, josta voidaan katsoa eri päästölämpötiloilla haurastumiseen menevä aika [74].



Kuva 50. Kokeellinen aika-transitiolämpötiläkäyrästä Ni-Cr-seosteiselle teräkselle. [74]

Jos tahdotaan mallintaa ylemmän päästöhaurauden aiheuttamaa teräksen haurastumista, voidaan teräksen transitiolämpötila laskea hyödyntämällä tietoja raerajan epäpuhtausainepitoisuuden ja teräksen mikrorakenteen vaikutuksesta siihen. Näiden tietojen avulla on pystytty kehittämään yhtälö 3, jolla voidaan kokeellisesti arvioida teräksen sitkeä-haurastransitiolämpötilaa. [73]

$$\text{Transitiolämpötila } [^{\circ}\text{C}] = -120 + 4,8P_p + 2(H-20) + 0,15(7-G)P_p + 0,23(H-20)P_p + 0,036(7-G)(H-20)P_p, \quad (3)$$

jossa P_p on Auger-elektronispektroskopialla määritetty fosforin suhteellinen osuus, H on teräksen Rockwell-kovuus ja G on ASTM:n määrittelyn mukainen raekoko. Yhtälöstä voidaan nähdä, että teräksen transitiolämpötila kasvaa fosforin raerajapitoisuuden, kovuuden ja raekoon kasvaessa. Tämän yhtälön lisäksi tulee ottaa vielä huomioon haurastumisen lämpötilariippuvuus. Tätä varten on kehitetty erkautumisprosessin termodynaamista mallintamista varten Langmuir-Mcleanin isotermistä yhtälö 4. [73]

$$X_1 = \left(\frac{X_1^B \exp(\Delta G_1/RT)}{1 + X_1^B \exp(\Delta G_1/RT)} \right), \quad (4)$$

jossa X_1 on tasapainoisen raerajaerkautumisen mukainen raerajan seosainepitoisuus atomiprosentteina, ΔG_1 on erkautumisen vapaaenergia, X_1^B teräksen koko seosainepitoisuus atomiprosentteina, R kaasuvakio ja T absoluuttinen lämpötila. Sijoittamalla tähän yhtälöön raerajan seosainepitoisuus voidaan yhtälöstä laskea päästölämpötila, jolla kyseinen pitoisuus saavutetaan. Tämä raerajan fosforipitoisuus saadaan laskettua raerajaerkautumisen kinetiikan huomioon ottavasta yhtälöstä 5. [73]

$$X_1(t) = X_1(0) + [X_1 - X_1(0)] \times \left[1 - \exp\left(\frac{4D_it}{\alpha^2\beta^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2\sqrt{D_it}}{\alpha\beta}\right) \right], \quad (5)$$

jossa $X_1(t)$ on seosaineen raerajapitoisuus ajanhetkellä t , $X_1(0)$ seosaineen raerajapitoisuus ajanhetkellä 0 , β raerajan paksuus, D_i seosaineen diffuusiokerroin ja α seosaineen rikastumiskerroin, joka lasketaan tasapainoisen raerajaerkautumisen mukaisen raerajan seosainepitoisuuden suhteena teräksen koko seosainepitoisuuteen. Sijoittamalla yhtälöihin 3, 4 ja 5 tutkittavan teräksen fosforipitoisuudet voidaan laskea kuvan 50 kaltainen päästölämpötila-haurastumisaikakuvaaja ja transitiolämpötila-raerajan fosforipitoisuuskuvaja. [73]

Jos kaavoihin 3, 4 ja 5 tarvittavia tietoja ei ole, voidaan teräksen taipumusta ylempään päästöhaurauteen arvioida myös laskemalla niin sanottu teräksen J -arvo. Sillä voidaan arvioida teräksen haurastumisherkkyttä laskemalla saatavan arvon suuruusluokan avulla. Tyypillisille matalaseosteisille Cr-Mo-teräksille J -arvo on 100–400. Mitä suurempi arvo teräkselle saadaan yhtälöstä 6, sitä voimakkaammin se todennäköisesti haurastuu päästöaikana. [79]

$$J - arvo = (Mn + Si)(P + Sn) \times 10^4, \quad (6)$$

jossa seosaineiden pitoisuudet ovat painoprosentteina. Kokeellisesti on osoitettu, että J -arvo soveltuu hyvin eri terästen ylempään päästöhaurastumistaipumuksen vertailuun. [79]

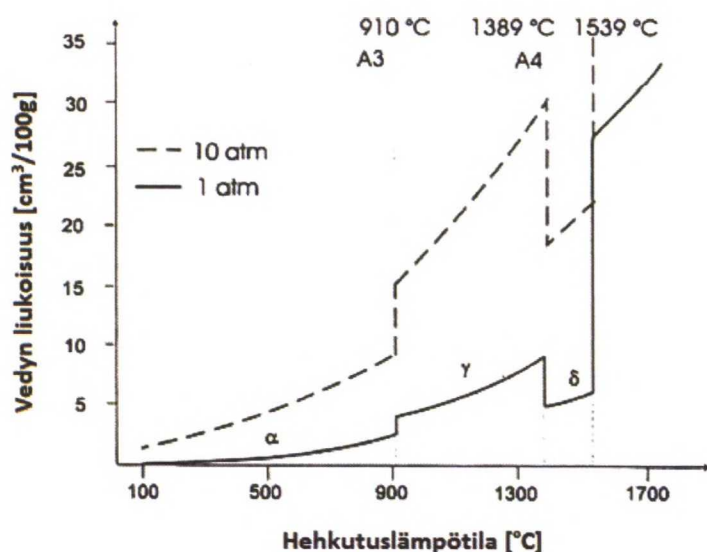
Koska seos- ja epäpuhtausatomien erkautuminen edistää ylempään päästöhaurauteen kehittymistä, paras tapa ehkäistä sitä on pitää epäpuhtausatomipitoisuudet mahdollisimman pieninä. Tämä on mahdollista käyttämällä parempilaatuista romua kuin yleensä. Lisäksi prosessi kannattaa suunnitella niin, että erityisesti teräksen fosforipitoisuus saadaan pidettyä mahdollisimman matalana. [74] Jos epäpuhtausatomien pitoisuuksien kasvua ei voida ehkäistä, kannattaa teräkseen seostaa molybdeeniä 0,2...0,5 prosenttia. Molybdeeniseostus parantaa teräksen päästökestävyyttä, jolloin teräs voidaan päästää korkeammassa päästölämpötilassa. [33, 70, 72] Molybdeeni parantaa päästön kestävyyttä muodostamalla korkeilla päästölämpötiloilla hienojakoisia karbideja. Näiden molybdeenikarbidiinien erkautuminen johtaa suurien ja hauraiden korkeissa päästölämpötiloissa muuten syntyvien sementtiittipartikkelien hajaantumiseen. [9, 24, 70, 72]

Koska ylempään päästöhaurauteen kehittyminen vaatii aikaa, voidaan teräksen haurastuminen estää jäädyttämällä kappaleet nopeasti päästöhehkutuksen jälkeen. Nopean jäähtymisen pitää myös teräksen rakeenkasvun pienenä. Rakeenkasvu voidaan estää myös suunnittelemalla valmistusprosessi niin, että teräksen kokemat hehkutusajat eivät ole liian pitkiä ja niitä seuraavat sammutukset liian hitaita. Näin saadaan potentiaalisesti estettyä koko haurastumisreaktio tai vähintäänkin pidettyä transitiolämpötilan kasvu mahdollisimman pienenä. Tosin jos teräs pääsee haurastumaan valmistuksen aikana, saadaan ylempään päästöhaurauteen vaikutus poistettua teräksestä päästämällä se uudestaan yli 600 celsiusasteen lämpötilassa. [64, 67]

5.3 Vetyhauraus

Nuorrutusteräokset ovat yleisesti herkkiä vetyhauraudelle, sillä niihin voi syntyä haurastuttavia vetykertymiä joko valmistuksen aikaisissa sulavaiheissa, kuumamuokkauksen aikaisissa kuumennuksissa tai teräksen hitsauksen aikana. Sulavaiheessa vety voi siirtyä teräkseen sekä kosteista seosaineista että ilmasta diffundoitumalla. Sen sijaan valamisen jälkeisissä kuumennuksissa vety siirtyy teräkseen vain diffuusion avulla ilmast, joten vaikka vetyä tällöinkin siirtyy, rakenteeseen syntyvät pahimmat vetykertymät sulavaiheessa. [25, 72, 75] Vety voi haurastuttaa terästä monilla eri tavoilla, esimerkiksi pienentämällä murtovenymää ja mur-

tolujuutta, alentamalla teräksen sitkeyttä ja nopeuttamalla teräkseen syntyneen murtuman kasvua. Pohjimmiltaan kaikki nämä vedyn aiheuttamat ongelmat johtuvat sen lämpötilan mukana voimakkaasti muuttuvasta liukoisuudesta ja hyvin suuresta mobiliteetistä teräksessä.[25, 72, 80] Tästä johtuen vetyä pidetäänkin puhtaasti haitallisena ja teollisuudessa on käytetty paljon resursseja sen pitoisuuden minimoimiseksi teräksessä. Koska vetyä voi päästä teräkseen useassa eri vaiheessa, sen teräkseen pääsyn täydellinen estäminen kaikkien eri teräksen kuumennusvaiheiden aikana on hankalaa. [25, 72] Kuvasta 51 huomataan, miten vedyn liukoisuus teräkseen muuttuu eri lämpötiloissa [80].



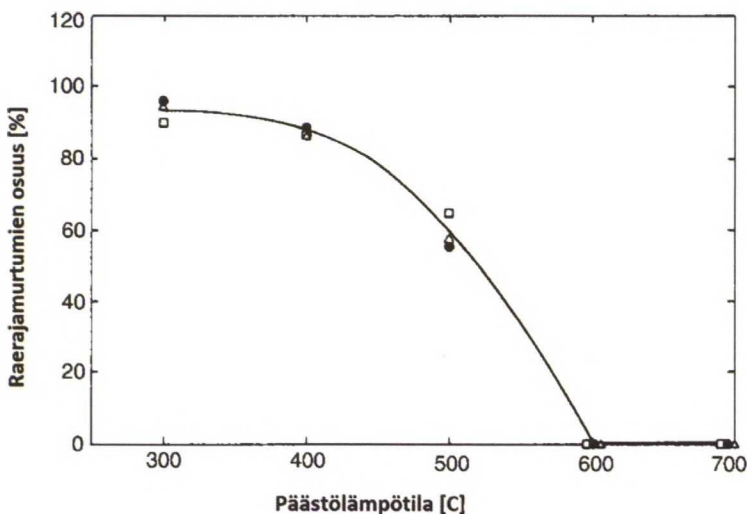
Kuva 51. Vedyn liukoisuus teräkseen eri lämpötiloissa ja kahdessa eri ilmanpaineessa. [80]

Kuten kuvasta nähdään, liukoisuus riippuu lämpötilan lisäksi teräksen mikrorakenteesta, ja se esimerkiksi putoaa voimakkaasti rakenteen muuttuessa delta-ferriitiksi ja vastaavasti nousee rakenteen muuttuessa austeniittiseksi.[25, 72] Tämä mikrorakenteen mukaan vaihteleva liukoisuus luo ongelmia varsinkin muovattaessa suuria kappaleita. Tällöin rakenteen pinnan ja sisuksen mikrorakenne on erilainen, koska kappaleen sisusta ja pinta jäähtyvät eri tahdilla. Onkin tyypillistä, että vety ei ehdi suurissa kappaleissa diffundoitua pois kappaleen sisältä sen jäähtyessä vaan jää jumiin sen sisälle. Näin tapahtuessa vety kerääntyy jäähtymisen edetessä rakenteessa oleviin hilavirheisiin. Vedyn kerääntyessä yhteen 2H muuttuu H₂:ksi muodostaen rakenteeseen vetykuplia ja kasvattaen tilavuutta. Tämä aiheuttaa teräkseen sisäisiä murtumia ja halkeamia, joita kutsutaan usein fleikseiksi (flake), hiusmurtumiksi ja valkoisiksi täpliksi. Nämä vedyn aiheuttamat reaktiot tapahtuvat usein matalissa, noin 200 celsiusasteen lämpötiloissa. [25, 72, 75] Vety voi myös levitä dislokaatioiden liikkeen mukana rakenteeseen. Voidaankin sanoa, että teräksessä voi olla palautumattomia ja palautuvia vetyansoja. Palautuviin ansoihin kuuluvat seosaineatomit ja dislokaatiot. Palautumattomia sen sijaan ovat karbidit ja sulkeumarajapinnat. Tärkein ero näiden vetyansojen välillä on, että palautumattomat ansat imevät vetyä aina itseensä, kun taas palautuvat vetyansat voivat joissain tilanteissa päästää vetyä takaisin rakenteeseen ja aiheuttaa vetyhaurautta.[25]

Muista epäpuhtausaineista poiketen vedyn terästä haurastuttava vaikutus on dynaaminen. Tämä havaitaan rasituksen seurauksena. Ilmiö johtuu siitä, että vetyhaurauden aiheuttaman murtuman ydintyminen vaatii aikaa vedyn diffuusiolle murtuman kärkeen syntyvään kolmiakσιαaliseen jännityskenttään. Hitaus nähdään

myös vetyhaurauden aiheuttaman murtuman etenemisessä, sillä murtuma etenee epäjatkovasti sitä mukaa, kun vety diffundoituu murtumaan. Näin ollen suuren muutosnopeuden kokeet, kuten Charpy V -koe, eivät paljasta teräksen vetyhaurautta. Sen sijaan hitaahkot jatkuvan kuormituksen kokeet ovat tehokkaampia vetyhaurauden tutkimiseen. [25, 72, 75, 81] Muun muassa Volvo Group on kehittänyt vetyhaurastumisen havaitsemiseen soveltuvan kokeen. Siinä koe koostuu neljästä halkisijaltaan 20 millimetrin sauvasta, joista kaksi vedetään välittömästi ja toiset kaksi sauvaa vasta 4-10 tuntia kestävän 220–250 celsiusasteen hehkutuksen jälkeen. Vetyhauraus voidaan havaita vertaamalla hehkuttamattomien sauvojen kuroutumaa hehkutettujen sauvojen kuroutumaan; jos tämä suhde on alle 0,85, on teräs vedyn haurastuttama. [81]

Teräksen sisältämä vety pienentää rakenteen koheesiota ja heikentää rauta-atomien liitoslujuutta. Vetyatomien on huomattu myös nopeuttavan ruuvidislokaatioiden liikettä ja samalla haittaavan niiden kykyä liikkua tasolta toiselle. Dislokaatioiden kasaantuessa vetyä kertyy niiden ympärille enemmän ja matriisin koheesio laskee. Koheesio laskiessa tarpeeksi syntyy rakenteeseen vetymurtumia, joita kutsutaan liukutasojen epäkoherenteiksi murtumiksi. [25, 72, 75] Onkin havaittu, että jos teräs on valmiiksi ylemmän tai alemman päästöhaurauden haurastuttamaa, voi vety voimistaa tätä haurastumista alentamalla raerajamurtumaan vaadittua jännitystä. Koska vety on voimakkaasti hilaa laajentava, kiihdyttää se myös murtuman etenemistä sen synnyttyä. Tämä tapahtuu niin, että vetymolekyylit muodostavat rakenteeseen niin kutsutun liikkuvan Cottrell-pilven, joka alentaa raerajojen koheesiota murtuman edessä. Tosin murtuman läheisyydessä rajanopeuttaan vety ei pysy enää sen tahdissa ja vedyn vaikutus murtuman etenemisessä pienenee. [72, 75, 82] Tämä yhteisvaikutus voidaan havaita kuvasta 52, jossa 4130-nuorrutusteräksen murtumat muuttuvat 100 prosenttisesti raerajoja pitkin eteneviksi vetyhaurauden ja alemman päästöhaurauden yhteisvaikutuksesta. Näiden kahden haurausmekanismin yhteisvaikutus on melko voimakas, sillä pelkkä alempi päästöhaurautus aiheuttaa 4130-teräksessä tyypillisesti vain sitkeiden mikrovoidien syntymistä. Päästölämpötilaa kasvatettaessa yli 600 celsiusasteeseen alkoivat murtumat edetä ferriitin ja palloutuneiden seamentiittikiteiden lävitse. [25]

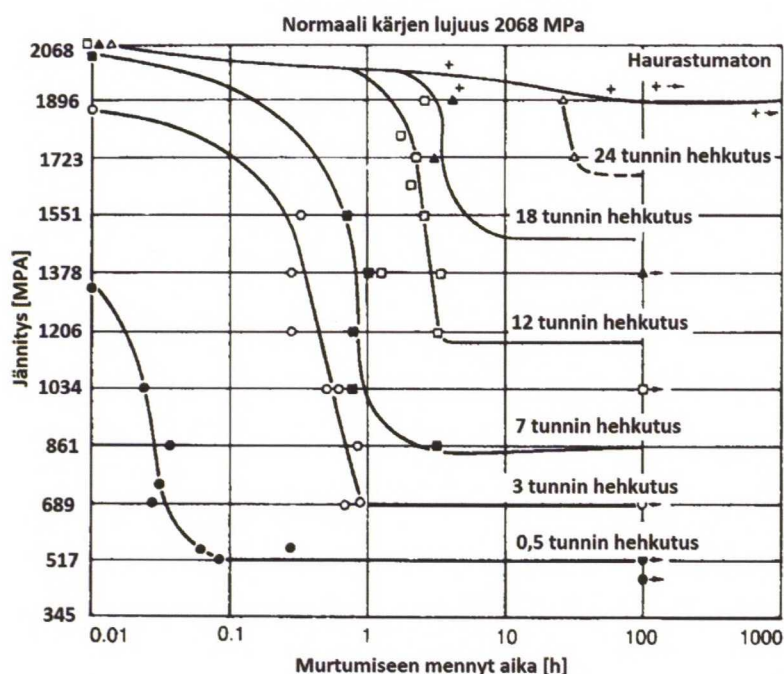


Kuva 52. Nuorrutusteräksissä havaitaan matalissa päästölämpötiloissa raerajoja pitkin etenevien murtumien osuuden kasvaminen vetyhaurauden ja alemman päästöhaurauden yhteisvaikutuksesta. [25]

Mitä lujemmasta teräksestä on kyse, sitä kriittisemmiksi paikallisten vetykertymien vaikutus teräksen haurastumisessa nousee. Vedyn vaikutus havaitaan jo teräksissä, joiden myötölujuus on yli 700 megapascalia, mutta erityisen ongelmalliseksi vety muodostuu teräksissä, joiden myötölujuus on yli 1000 megapascalia. Tällöin vetyhaurautta voi esiintyä paikallisesti, vaikka koko teräksen vetypitoisuus olisi liian alhainen koko teräksen vetyhaurastumiselle. Tämänkaltaista paikallista vetyhaurastumista on yleensä vaikea osoittaa, sillä haurasmurtuma syntyy vain vedyn haurastuttamalle alueelle, kun muualla teräs murtuu sitkeästi. [72, 75]

5.3.1 Vetyhaurauden poistaminen

Teräksen herkkyyttä vetymurtumille voidaan pienentää antamalla siihen liuenneelle vedylle aikaa diffundoitua teräksestä pois. Tämä voidaan tehdä joko jäädyttämällä teräs hyvin hitaasti lämpötilavälin 500–600 lävitse tai hehkuttamalla terästä samalla lämpötilavälillä. Nuorrutusteräksillä tämä käsittely voi johtaa teräksen haurastumiseen ylemmän päästöhaurauden takia, mistä johtuen vetypitoisuuden kontrollointi on erityisen tärkeää. Toinen tapa päästä eroon teräkseen kertyneestä vedystä on suorittaa vedynpoistohehkutus. Tyypillisesti vedynpoistohehkutus suoritetaan 150 celsiusasteen lämpötilassa, ja alla olevassa kuvassa 53 nähdään sen vaikutus teräksen sisäisiin jännityksiin 4340-nuorrutusteräksessä. Mitä pidempi vedynpoistohehkutus on, sitä enemmän vetyä poistuu rakenteesta ja sitä pienempiä teräksen sisäiset jännitykset ovat. Jännitysten pienentyessä teräs kestää kauemmin ulkopuolista rasitusta murtumatta. [25]



Kuva 53. Staattisia rasituskuvaajia 4340-nuorrutusteräkselle, joka altistettiin vedylle ja hehkutettiin eri aikojen 150 celsiusasteessa. [25]

II Kokeellinen osa

6 Koemateriaalit ja tutkimusmenetelmät

Aiemmin 23MnNiMoCr5-4- ja 23MnNiMoCr5-4+V-teräksissä nuorrutuksen aikana tapahtuvaa haurastumista tutkittiin tekemällä 23MnNiMoCr5-4+V-teräksestä valmistetuille koekappaleille vetokoe ja Charpy V -iskutkeys-koe. Näiden kokeiden lisäksi tutkittiin teräksen homogeenisuuden vaihtelua karkaisun ja päästön jälkeen erillisellä kovuusvaihteluun perustuvalla kokeella ja iskutkeys-koe-kappaleiden murtumapintoja analysoitiin. Tutkimuksessa käytetyn 23MnNiMoCr5-4+V-teräksen koostumus voidaan nähdä taulukossa 11 massaprosentteina ilmoitettuna.

Taulukko 11. Kokeissa käytetyn 23MnNiMoCr5-4+V-teräksen seostus massaprosentteina

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,233	0,249	1,304	0,012	0,012	0,57	0,999	0,558	0,203	0,0108
V	Al	Ca	Co	H	Nb	Sb	Sn	As	Fe
0,058	0,032	0,0011	0,022	0,00016	0,005	0,003	0,011	0,013	Tasapainossa

Iskutkeys- ja vetokokeet tehtiin SFS-EN 10083-1 -standardissa annettujen ohjeiden mukaisesti suorittamalla vetokokeet standardin EN 10 002-1 mukaisesti ja Charpy V -iskutkeys-kokeet standardin SFS-EN 10045-1 korvanneen SFS-EN ISO 148-1:n mukaisesti. Homogeenisuuskoe ei sen sijaan ole standardoitu koemenetelmä, mutta sen toiminta selitetään luvussa 6.4.

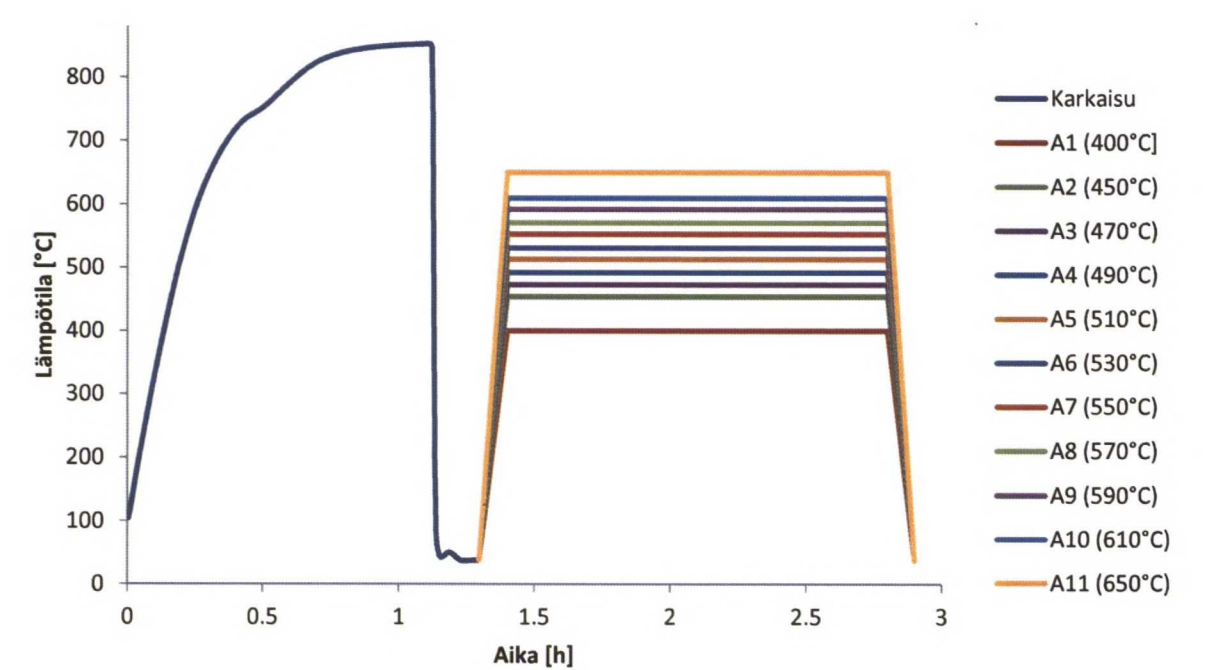
6.1 Koekappaleiden lämpökäsittelyt

Ennen koekappaleiden sorvausta kappaleet austenitoitiin standardin DIN 17 1115 mukaisesti hehkuttamalla niitä 880 celsiusasteen lämpötilassa 72 minuuttia, minkä jälkeen kappaleet sammutettiin kylmään veteen. Uunina käytettiin austenitoinnissa Max-Sievert-kammiouunia, jonka suurin mahdollinen lämpötila on 1100 celsiusastetta. Lämpötilaa seurattiin austenitoinnin aikana kolmella k-tyypin termoelimeillä. Yksi elimistä oli uunin pohjalla, toinen lähellä uunin kattoa ja kolmas vetokoekappaleen sisällä kappaleen halkaisijan keski-kohtaan poratussa reiässä. Ennen austenitointia uunin sisälämpötilan annettiin tasaantua yön yli. Kappaleiden karkaisuun käytetyn veden kuumenemisen haittavaikutusten estämiseksi käytettiin kahta eri sammutusallasta, joihin juoksetettiin lisää kylmää vettä sammutuksen edetessä. Kokeessa tutkitut eri päästölämpötilat esitetään taulukossa 12. [83, 84, 85]

Taulukko 12. Kokeessa tutkitut eri päästölämpötilat.

KOE	Päästölämpötila [°C]
A1	400
A2	450
A3	470
A4	490
A5	510
A6	530
A7	550
A8	570
A9	590
A10	610
A11	650

Kappaleiden päästämiseen käytettiin Sarlin-kiertoilmauunia, jonka lämpötilan annettiin tasaantua eri päästöjen välillä aina noin 15 minuuttia. Kappaleiden koon takia päästöehkukuksen pitoaika oli 82 minuuttia. Sammutuksessa käytettiin vettä, sillä näin pystyttiin jäljittelemään kettingin valmistusprosessissa tapahtuvaa nuorrutuskäsittelyä. Uunin lämpötilaa seurattiin yhdellä k-typin termoelimellä, joka oli asetettu uunin keskellä olevaan ritilään. Kappaleiden koko lämpökäsittely havainnoidaan kuvassa 54.[1]

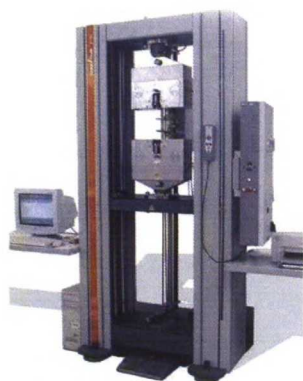


Kuva 54. Koekappaleiden läpikäymät lämpökäsittelyt.

6.2 Vetokoe

Vetokoe on yksi tyypillisimmistä materiaaleille tehtävistä kokeista, joita käytetään määrittämään tutkittavan materiaalin lujuusominaisuudet, kuten murtovenymä, murtokurouma sekä murto- ja myötälujuus. Ve-

tosauvat valmistettiin halkaisijaltaan 42 millimetrin 23MnNiMoCr5-4+V-terästangosta, josta leikattiin 11 kappaletta 13 senttimetriä pitkiä sauvoja. Jokainen sauva päästettiin eri koepäästölämpötilassa, ja yhdestä sauvasta sorvattiin aina kaksi kappaletta standardin SFS 10 002-1 mukaista halkaisijaltaan 10 millimetrin pyörsuhdesauvaa. Sauvojen sorvauksen mittatarkkuus oli $\pm 0,02$ millimetriä. Sauvojen valmistuttua ne vedettiin ZWICK 250 -vetokoneella Ovakon Laadunvalvontalaboratoriossa. Kone on nähtävissä kuvassa 55. Muodonmuutosnopeus muuttui vetokokeessa standardin SFS-EN 10 002-1 mukaisesti, eli kimmoisella alueella se oli 0,002/sekunti ja murtoalueella 0,004/sekunti. [83]



Kuva 55. Zwick 250 -vetokone. [15]

Koe suoritetaan kiinnittämällä vetokoekappaleet vetokoneen leukojen väliin mahdollisimman suoraan, jotta koekappale ei taivu kokeen aikana. Sauvojen kiinnittämisen jälkeen kappaleet vedetään koneessa poikki. Kokeesta saadaan tuloksena kappaleeseen vedon aikana kohdistunut voima ja kappaleeseen aiheutunut venymä, joita voidaan käyttää määrittämään venymä ϵ ja jännitys σ alla olevien yhtälöiden 7 ja 8 mukaisesti. [83]

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}, \quad (7)$$

jossa ϵ on venymä, L sauvan lopullinen pituus ja L_0 sauvan alkupituus [83].

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (8)$$

jossa σ on jännitys, F voima ja A sauvan alkuperäinen poikkileikkauksen pinta-ala. Jännityksestä ja venymästä voidaan muodostaa materiaalin jännitys-venymäkuvaaja, josta voidaan määrittää tarvittavat lujuusominaisuudet. [83] Koska tässä tutkimuksessa tutkittavia sauvoja oli 22 kappaletta eikä tavoitteena ollut muodostaa tarkkaa materiaalmallia, tutkittiin ainoastaan kokeista saatujen lujuusominaisuuksien muutosta eri päästölämpötiloilla. Saatuja tuloksia verrattiin 23MnNiMoCr5-4- ja 23MnNiMoCr5-4+V-teräksille annettuihin myötö- ja murtolujuusvaatimuksiin. Standardin DIN 17 115 mukaan terästen pienin vaadittu myötölujuus on 1100 megapascalia ja murtolujuus 1250 megapascalia. [1, 83]

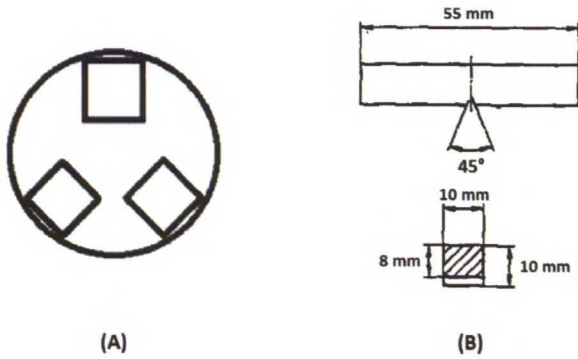
6.3 Iskusitkeys

Kokeessa käytetyn iskuheilurin iskurissa oli kahden millimetrin pyörityssäde, ja ennen eri lämpötilassa suoritettuja iskuja koneen kalibrointi vahvistettiin antamalla heilurin heilahtaa kertaalleen täysin vapaasti. Koneen ideana on, että kappaleen iskusitkeys määritetään kappaleeseen sitoutuvana iskuenergiana heilurin osuessa koekappaleeseen ja rikkoessa sen. Kokeessa käytetty LOS-merkkinen heiluri nähdään kuvassa 56.



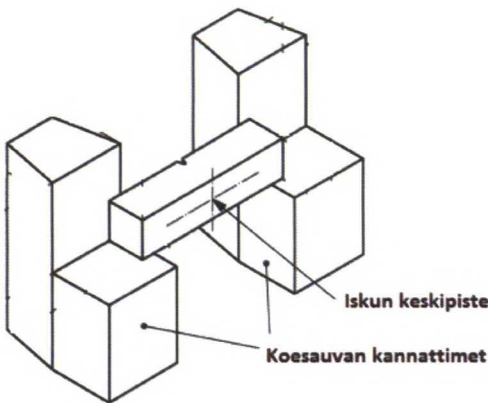
Kuva 56. Kokeessa käytetty LOS-merkkinen iskuvasara.

Jokaista eri koepäästölämpötilaa varten leikattiin halkaisijaltaan 42 millimetrisestä 23MnNiMoCr5-4+V-terästangosta kolme seitsemän senttimetrin pituista sauvaa. Näin iskusitkeyskokeet pystyttiin tekemään jokaiselle eri päästölämpötilalle kolmessa eri koelämpötilassa: huoneenlämmössä, -20 celsiusasteen lämpötilassa ja -40 celsiusasteen lämpötilassa. Yhdestä sauvasta koneistettiin aina kolme iskusauvaa kuvan 57 a)-kohdan mukaisesti, koska standardien SFS-EN 10083-1 ja PAS 1061 mukaan iskusitkeys tulee määrittää aina kolmen eri mittauksen tulosten keskiarvolla. Sauvat leikattiin mahdollisimman läheltä koekappaleen reunaa, jotta koekappaleiden keskikohdat saatiin eliminoidua mahdollisimman tehokkaasti pois. Näin tuloksissa ei tarvinnut ottaa huomioon kappaleen keskustaan syntyneiden suotautumien vaikutusta iskusitkeyteen. Valmistettujen iskusauvojen dimensioid voidaan nähdä kuvassa 57 b)-kohdassa, ja ne ovat standardin SFS-EN ISO 148-1 mukaiset. Kokeissa käytetyt sauvat olivat V-lovellisia. [3, 84, 85]



Kuva 57. a) kaavakuva siitä, miten iskusauvat leikattiin koekappaleista, b) valmistettujen iskusauvojen dimensiot. [85]

Ennen itse iskukoetta sauvat jaettiin kolmeen ryhmään iskulämpötilan mukaisesti: huoneenlämpöisinä iskettäviin, -20 celsiusasteisina iskettäviin ja -40 celsiusasteisina iskettäviin. Kylmennettävät sauvat asetettiin lomittain ristikkotelineille, jotka asetettiin Kylmähuolto Oy:n rakentamaan pakastimeen. Sauvojen lämpötilan annettiin tasaantua noin tunnin verran ennen niiden iskemistä, ja niiden asettamiseen iskukoneeseen käytettiin asetustyökalua. Näin iskusauvat saatiin asetettua standardin vaatimalla kuvan 58 näyttämällä tavalla iskukoneeseen.



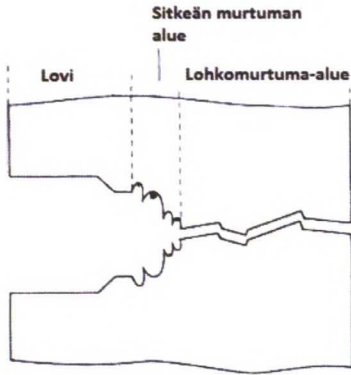
Kuva 58. Iskusauvan tarkka asetuskohda iskuheiluriin. [85]

Kokeista saatuja tuloksia verrattiin standardeissa DIN 17 115 ja PAS 1061 esitettyihin iskusitkeysvaatimuksiin eri lämpötiloissa. Jotta terästä saisi käyttää luokan 10 kettinkien valmistukseen, tulee sen iskusitkeyden olla -20 celsiusasteen lämpötilassa vähintään 42 Joulea ja 20 celsiusasteen lämpötilassa 80 Joulea.[1, 83]

6.3.1 Murtopinnat

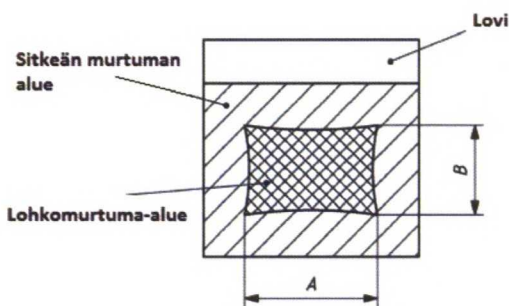
Murtopintojen tutkimisella tarkoitetaan kappaleen sitkeän ja lohkomurtuma-alueen suhteiden tutkimista. Lohkomurtuma-alueella tarkoitetaan kappaleen hauraasti murtunutta aluetta, joka on silmällä tarkasteltaessa usein tasainen ja lievästi kiiltävä. Tämä johtuu siitä, että kappaleen murtuessa hauraasti ei murtumarajapinnassa tapahdu muokkautumista vaan sen pinta jää tasaiseksi. Sen sijaan sitkeässä murtumisessa murtumarajapinta jää kuoppaiseksi. Epätasainen murtumapinta syntyy, kun materiaalissa etenevän murtuman kärjen aiheuttama suuri jännityskenttä mahdollistaa rakenteessa olevien mikrovuidien ja vakanssien ke-

rääntymisen rakenteessa oleviin virheisiin. Tyypillisen sekamurtuman eteneminen mallinnetaan kuvassa 59, josta on helppo erottaa hauraan lohkomurtuma-alueen ja paraabelimaisten sitkeän murtumapinnan erot. [86]



Kuva 59. Sekamurtuman eteneminen iskusauvassa. [86]

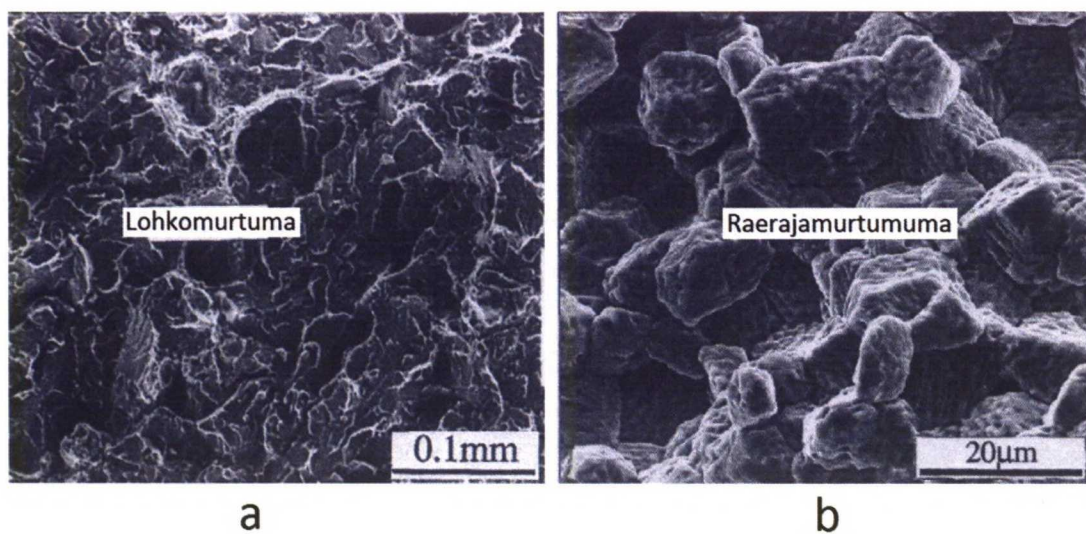
Iskukoesauvojen murtopintoja tutkittiin kokeen jälkeen sitkeän murtuman osuuden määrittämiseksi. Tutkimuksessa käytettyjen kuvien ottamiseen käytettiin Panasonic DMC-TZ5 Lumix -kameraa ja Hitachin TM-1000 Tabletop Microscope -pyyhkäisyelektronimikroskoopia. Tutkimuksessa sitkeän murtuman prosenttiosuus määritettiin standardin SFS-EN ISO 148-1 mukaisesti mittaamalla murtumarajapinnassa havaitun lohkomurtuma-alueen leveys (A) ja korkeus (B) 0,5 millimetrin tarkkuudella kuten kuvassa 60. Leveyden ja korkeuden mittaamisen jälkeen katsottiin sitkeän murtuman prosenttiosuus standardin SFS-EN ISO 148-1 taulukosta C.1. Transitiokriteerinä käytettiin 50 prosenttia sitkeän murtuman osuutta. [85]



Kuva 60. Sitkeän murtuman osuuden määrittäminen. [85]

Sitkeän murtuman osuuden määrittämisen lisäksi murtopintoja tutkitaan pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, jotta voidaan määrittää onko murtuma edennyt raerajoja pitkin vai rakeiden lävitse. Jos murtuma on edennyt raerajoja pitkin, haurasmurtumapinta on täynnä tiheämpiä lohkeamia, kuin jos murtuma on edennyt liukutasoja pitkin rakeiden lävitse. Tästä erosta johtuen ovat rearajamurtuma ja rakeiden lävitse edennyt murtuma myös silmällä tarkasteltuna erilaisia. Liukutasoja pitkin edennyt murtuma tekee haurasmurtuma-alueesta kirkkaasti kiiltävän, kun taas raerajoja pitkin edennyt murtuma on sameampi. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvaesimerkit näistä kahdesta haurasmurtumatyypistä voidaan nähdä kuvassa 61, missä a)-kohdassa nähdään suurennos päästetyn nuorrutusteräksen lohkomurtumasta ja b)-kohdassa keraamisen

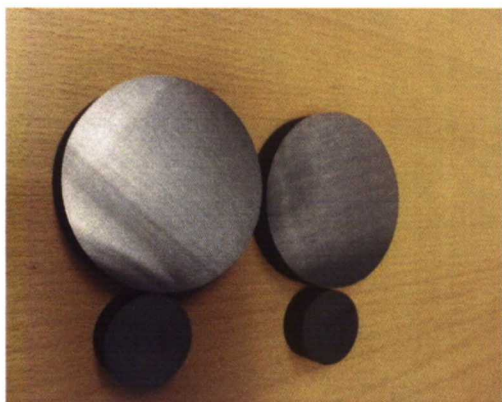
ZrC-materiaalin raerajamurtumasta. Vaikka kuvassa 61b nähtävä raerajamurtuma on tapahtunut keraamisessa materiaalissa, erottuu kuvassa hyvin raerajamurtuman tärkein ominaispiirre eli kumpuileva murtopinta. Vastaavasti kuvassa 61a nähdään lohkomurtumalle tyypillinen tasainen murtopinta, jota rikkovat valkoisina pieninä viivoina kuvassa näkyvät niin kutsutut jokilinjat.[85]



Kuva 61. Haurasmurtumatyypit: a) lohkomurtuma ja b) raerajamurtuma. [85]

6.4 Homogeenisuuden tutkiminen

Homogeenisuustutkimus oli kaksiosainen ja sen molemmissa osissa tutkimus tehtiin sekä halkaisijaltaan 42 millimetrisellä että halkaisijaltaan 100 millimetrisellä koekappaleella. Kokeen ensimmäisessä osassa tavoitteena oli selvittää, onko 23MnNiCrMo5-4-teräksen rakenne karkaisun jälkeen täysin martensiittinen vai onko rakenteeseen jäänyt valmistusprosessin aikana poikittaissuuntaisia suotaumia, jotka ilmenevät joko huonompana tai parempana karkenevuutena. Kokeen toisessa osassa tutkittiin, havaitaanko vastaavankaltaisia suotaumia 450 celsiusasteessa päästetyillä koekappaleilla. Koekappaleet leikattiin tangoista niin, että ne olivat 19 millimetriä korkeita. Koekappaleet ovat nähtävissä kuvassa 62.



Kuva 62. Homogeenisuustutkimuksen koekappaleet.

Koekappaleiden lämpökäsittelyn jälkeen niiden pinnasta hiottiin kolme milliiä pois ja pinta kiillotettiin. Tämän jälkeen koekappaleiden pintakovuus mitattiin kahden millimetrin välein halkaisijan mitalta ristikkäin Vickers-kovuusmittarilla käyttäen kymmenen kilon painoa. Molemmissa kokeen osissa homogeenisuuden tutkiminen perustui samaan ideaan; jos rakenne on homogeeninen, hiotun rakenteen pintakovuuden tulisi olla yhtä suuri kaikissa mittapisteissä.[9, 19, 33]

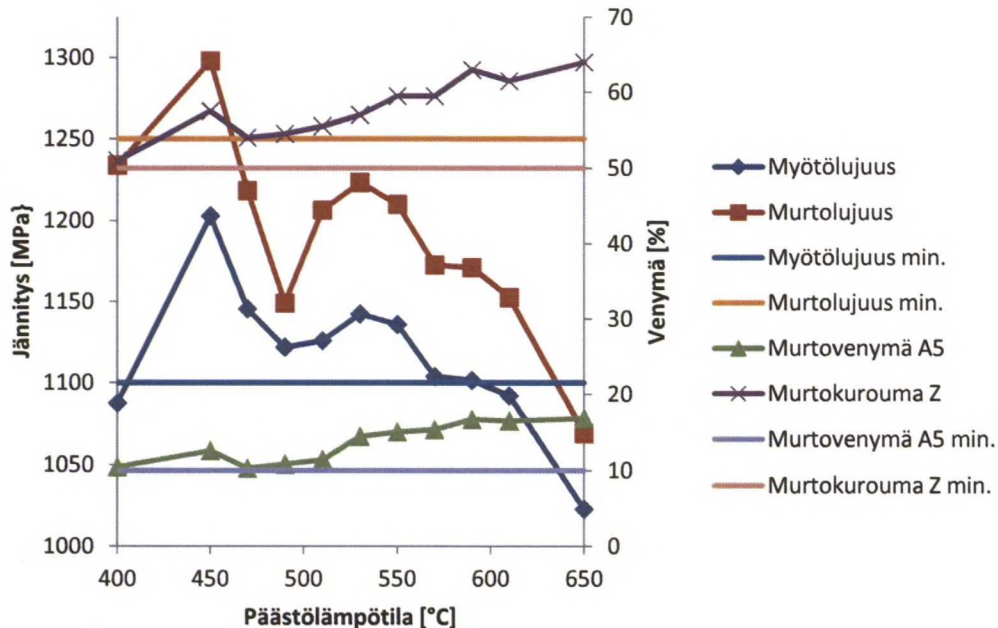
7 Tulokset

Tässä luvussa esitellään kokeellisessa osassa tehtyjen tutkimusten tulokset, joita analysoidaan seuraavassa luvussa. Tulokset näyttäviin diagrammeihin on myös piirretty pienin sallittu raja-arvo kyseiselle ominaisuudelle. Vetokokeessa nämä pienimmät sallitut arvot saatiin suoraan DIN 17 115 -standardista. Iskuitkeyskokeiden vertailuarvot perustettiin osaksi PAS 1061 -standardiin ja osaksi työn alussa käytyihin keskusteluihin. Näitä iskuitkeysrajoja käytettiin, koska ne olivat paljon DIN 17 115 -standardissa määriteltyjä rajoja tiukemmat ja laajemmat. Homogeenisuuskokeen kovuuden vertailuarvot saatiin pelkästään karkaistuille koe-kappaleille suoraan DIN 17 115 -standardista, ja 450 celsiusasteen lämpötilassa päästetyille kappaleille vertailuarvo saatiin Ovakon suorittamasta erillisestä pintakovuusmittauksesta.[1, 3, 19]

Aluksi määritettiin tutkitun 23MnNiCrMo5-4+V-teräksen J-arvo taulukossa 11 esitettyjen mangaani-, pii-, fosfori- ja tinapitoisuuksien ja yhtälön 6 avulla. Sijoittamalla seosainepitoisuuksien arvot yhtälöön 6 saatiin teräksen J-arvoksi 357,19.

7.1 Vetokoe

Vetokokeessa sauvoista määritettiin myötölujuus, murtolujuus, murtovenymä ja murtokurouma yhdessätoista eri päästölämpötilassa. Nämä kokeissa saadut tulokset voidaan nähdä kuvassa 63. Koska jokaista päästölämpötilaa kohden oli aina kaksi vetosauvaa, ovat kuvan 63 tulokset keskiarvoja kokeessa saaduista tuloksista. Kuvaan on merkitty myös pienimmät sallitut arvot murtolujuudelle, myötölujuudelle, murtokuroumalle ja murtovenymälle.



Kuva 63. Vetokokeessa määritettyjen ominaisuuksien muuttuminen eri päästölämpötiloissa.

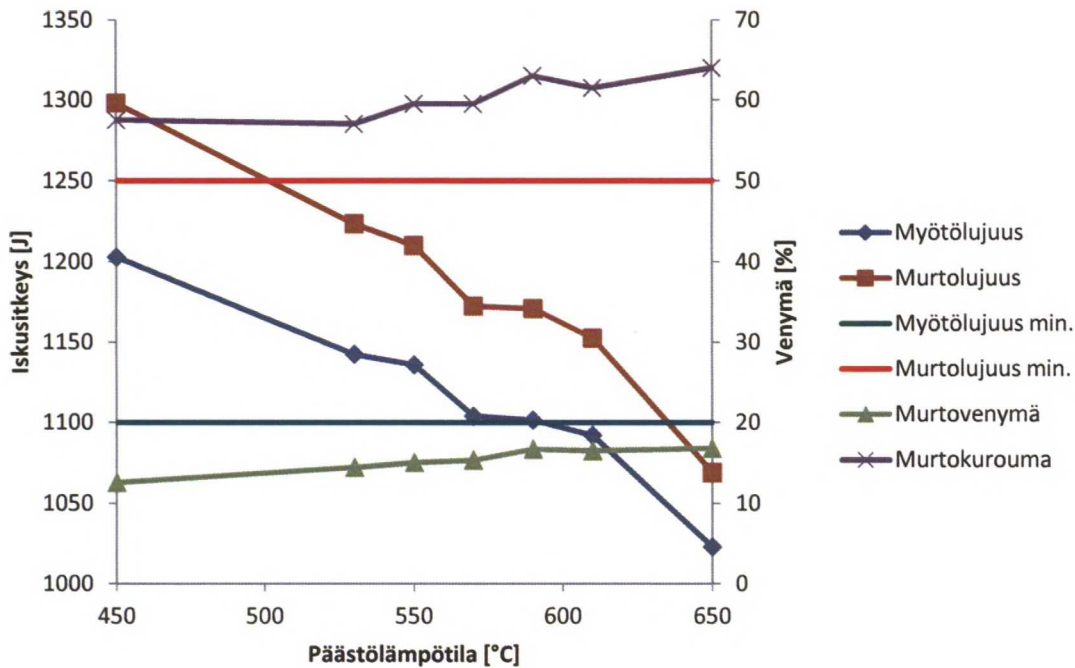
Taulukossa 13 voidaan nähdä kaikkien sauvojen vetokoetulokset. Osa sauvoista katkesi vetokokeen aikana päästä keskikohdan sijasta, ja näin katkenneet sauvat on merkitty taulukkoon P-kirjaimella. Ennen vetoko-

keen suorittamista eri päästölämpötiloissa päästettyjen vetosauvojen pintakovuus määritettiin Brinell-kovuusmittarilla.

Taulukko 23. Vetokokeen tulokset taulukoituna

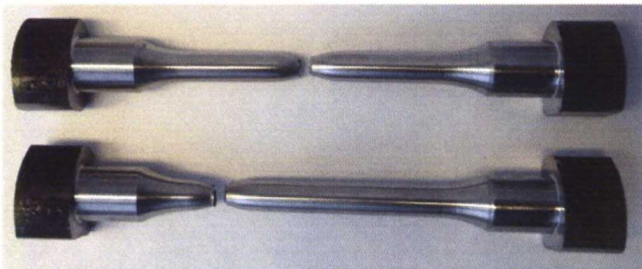
Koenro.	HBW	Rp 0,2 %	Rm	A5	Z	Huom.
A1	406	1101	1243	10.2	50	P
A1		1074	1225	10.8	52	P
A2	390	1201	1298	12.6	58	
A2		1205	1298	12.6	57	
A3	378	1138	1205	9.8	53	P
A3		1153	1232	10.8	55	P
A4	352	1155	1137	11.1	54	P
A4		1089	1161	10.6	55	P
A5	385	1122	1203	11.4	56	P
A5		1130	1210	11.4	55	P
A6	375	1139	1220	14.8	59	
A6		1146	1227	14.1	55	
A7	370	1139	1212	15.0	59	
A7		1133	1208	15.1	60	
A8	359	1104	1170	14.7	59	
A8		1104	1175	16.0	60	
A9	359	1100	1170	17.0	64	
A9		1103	1172	16.4	62	
A10	361	1091	1148	16.2	61	
A10		1093	1157	16.8	62	
A11	335	1019	1065	16.6	64	
A11		1027	1073	17.0	64	

Vetokoestandardin mukaan päästä katkenneiden sauvojen tulokset tulee hylätä, sillä niin katkenneiden sauvojen tulokset voivat olla virheellisiä. Näin ollen ennen tulosten analyysia piirrettiin vetokoetuloksista uusi kuvaaja, jossa kaikkien päästä katkenneiden sauvojen tulokset oli poistettu. Näin siistityt vetokoetulokset esitellään kuvassa 64.



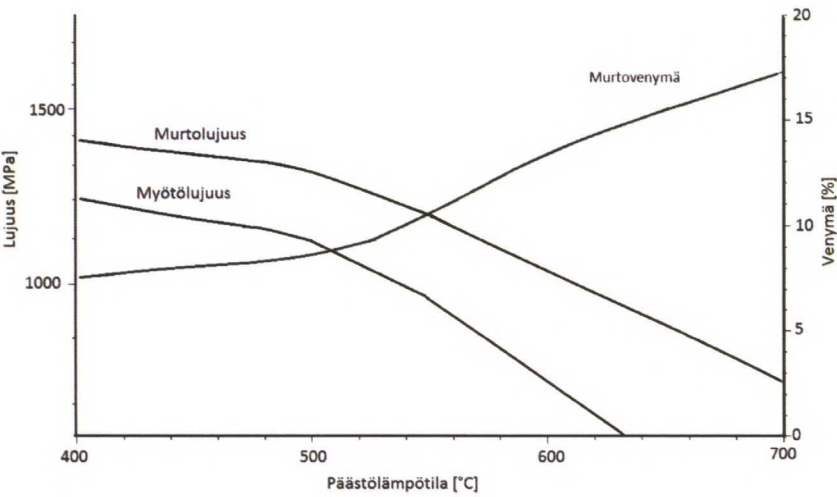
Kuva 64. Vetokoetulokset ilman päästä katkenneiden vetosauvojen tuloksia.

Todennäköisin syy virheelliseen katkeamiskohtaan on sauvan valmistusvaiheessa pintaan syntynyt naarmu, johon on vedon aikana syntynyt jännityskeskittymä, joka on johtanut sauvan ennenaikaiseen katkeamiseen. Näin ollen päästä katkenneiden sauvojen myötö- ja murtolujuus ovat saattaneet jäädä todellista pienemmiksi. Kuvassa 65 voidaan nähdä kaksi kokeen aikana vedettyä sauvaa, joista toinen on katkennut keskeltä ja toinen päästä.



Kuva 65. Kaksi kokeessa käytettyä vetosauvaa: toinen sauva on katkennut keskeltä ja toinen päästä.

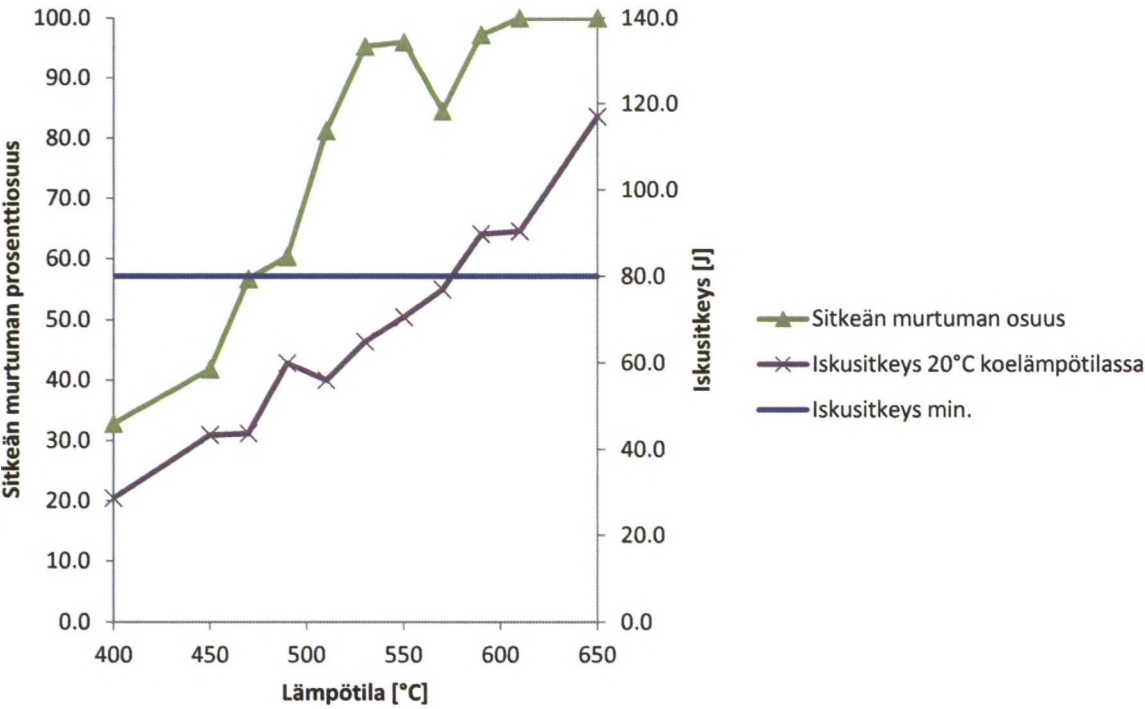
Tuloksien analyysia varten käytettiin Stecal® 3.0 -ohjelmaa, joka on tehty matalaseosteisten terästen käyttäytymisen matemaattista simulointia varten. Tiedettäessä teräksen seosainepitoisuudet voidaan ohjelmalla laskea muun muassa teräksen myötölujuus, murtolujuus ja murtovenymä eri päästölämpötiloilla. Seostuksen lisäksi ohjelmaan tulee syöttää teräksen Rockwell-kovuus karkaistuna ja päästökäsittelyn aika tunteina. Tätä vertailua varten teräksen Rockwell-kovuus saatiin halkaisijaltaan 42 millimetriä paksujen tankojen homogeenisuuden määrittämiseen käytetyistä kovuusmittauksista ja päästöajaksi syötettiin 82 minuuttia, joka oli sama kuin koekappaleilla. Kuvasta 66 nähdään ohjelman laskemat myötö- ja murtolujuus sekä murtovenymä eri päästölämpötiloilla.



Kuva 66. St35.5 -ohjelmalla lasketut myötö- ja murtolujuus sekä murtovenymä eri päästölämpötiloissa.

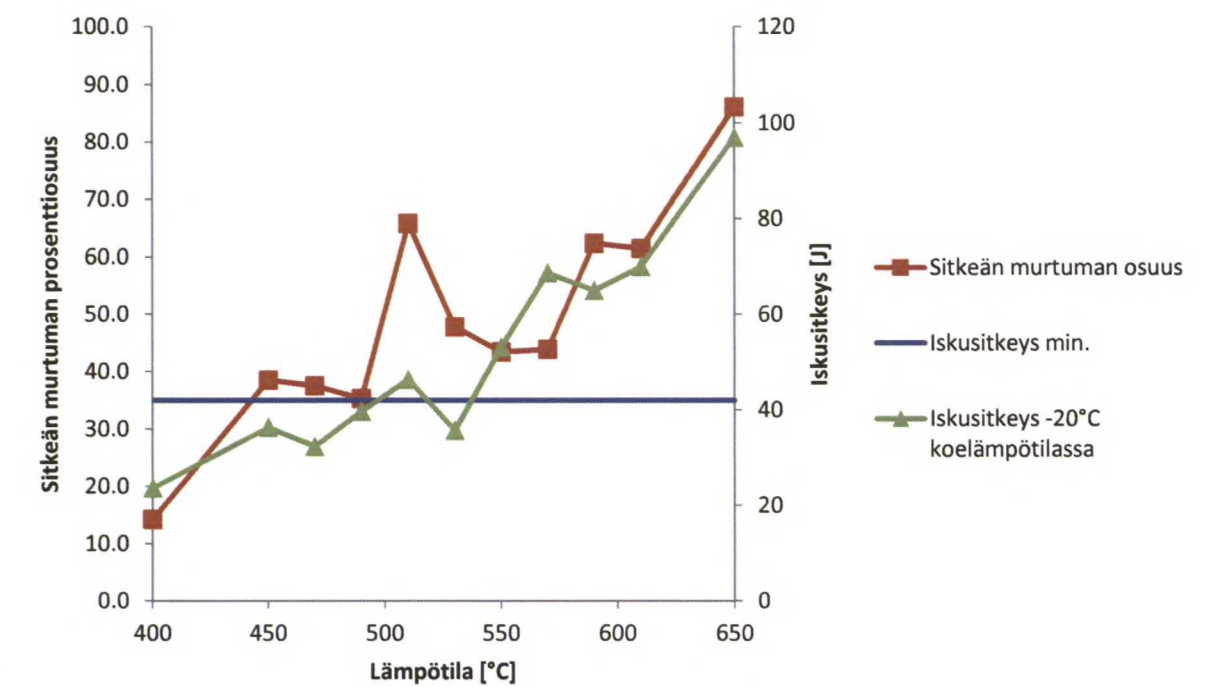
7.2 Iskustitkeys

Eri koelämpötiloissa tehtyjen iskustitkeyskokeiden tulokset voidaan ilmenevät kuvista 67, 68 ja 69. Kuvasta 67 käy ilmi huoneenlämmössä tehtyjen eri päästölämpötiloissa päästettyjen sauvojen iskustitkeyden muuttuminen yhdessä sitkeän murtuman osuuden muuttumisen kanssa. Huoneenlämmössä iskustitkeyden tulisi olla vähintään 80 Joulea, jotta teräs täyttäisi sitkeysvaatimukset [19].



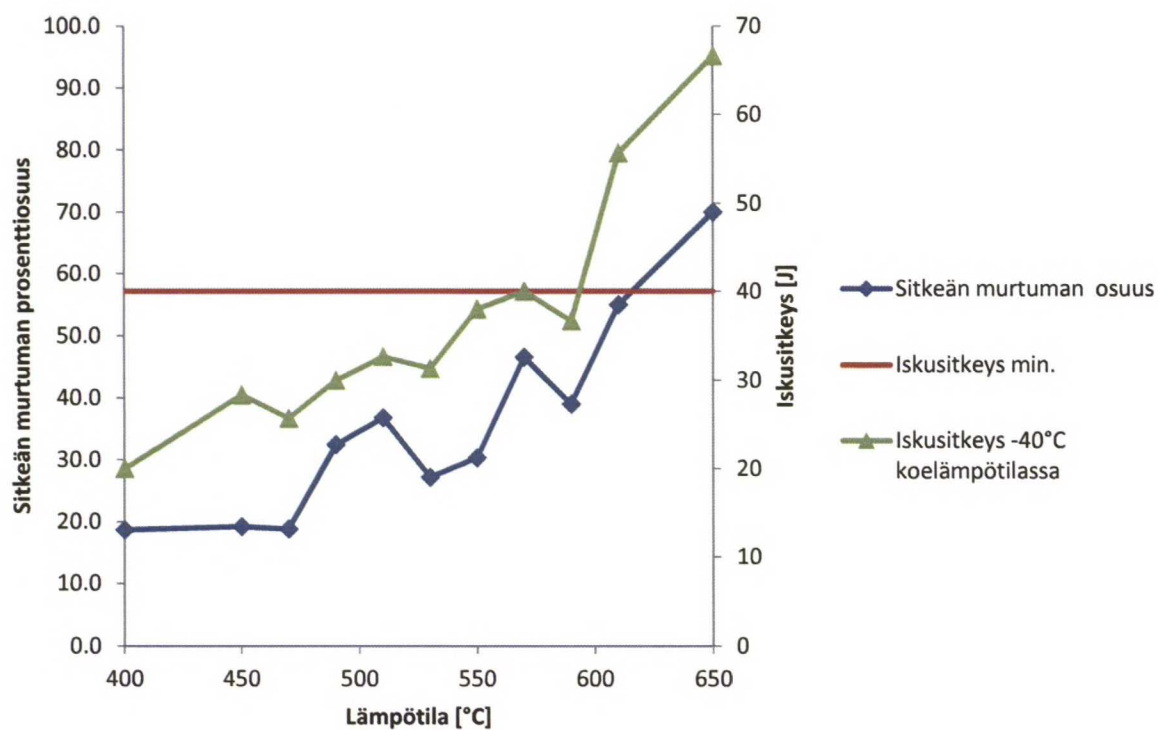
Kuva 67. Iskustitkeyden ja sitkeän murtumanosuuden muuttuminen eri päästölämpötiloilla 20 °C lämpötilassa tehdyissä iskustitkeyskokeissa.

Kuvassa 68 voidaan nähdä -20 celsiusasteen lämpötilassa tehtyjen iskutkeys-kokeiden tulokset ja sitkeän murtuman osuuden muuttuminen eri päästölämpötiloissa päästetyissä sauvoissa. Kuvaan on merkitty myös 42 Joulea, joka teräksen iskutkeyden tulisi olla, jotta se täyttäisi -20 asteen lämpötilassa sille asetetut sitkeysvaatimukset [19].



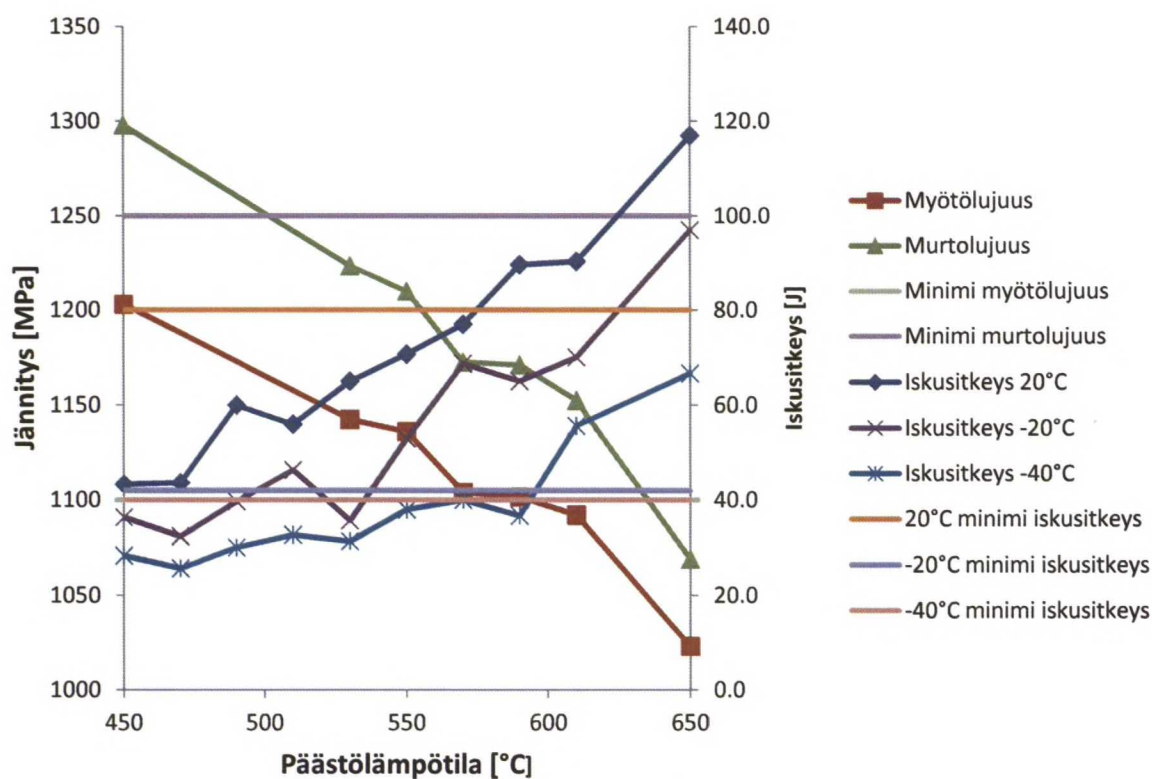
Kuva 68. Iskutkeyden ja sitkeän murtumaosuuden muuttuminen eri päästölämpötiloilla -20 °C lämpötilassa tehdyissä iskutkeys-kokeissa.

Kuvassa 69 nähdään -40 celsiusasteen koelämpötilassa tehtyjen iskutkeys-kokeiden tulokset ja se, miten sitkeän murtuman osuus muuttuu eri päästölämpötiloissa. Jotta teräs täyttäisi sille asetetut vaatimukset -40 asteen lämpötilassa, tulisi iskutkeyden olla vähintään 40 Joulea [19].



Kuva 69. Iskusikeyden ja sitkeän murtumaosuuden muuttuminen eri päästölämpötiloilla -40°C koelämpötilassa tehdyissä iskusikeyskokeissa.

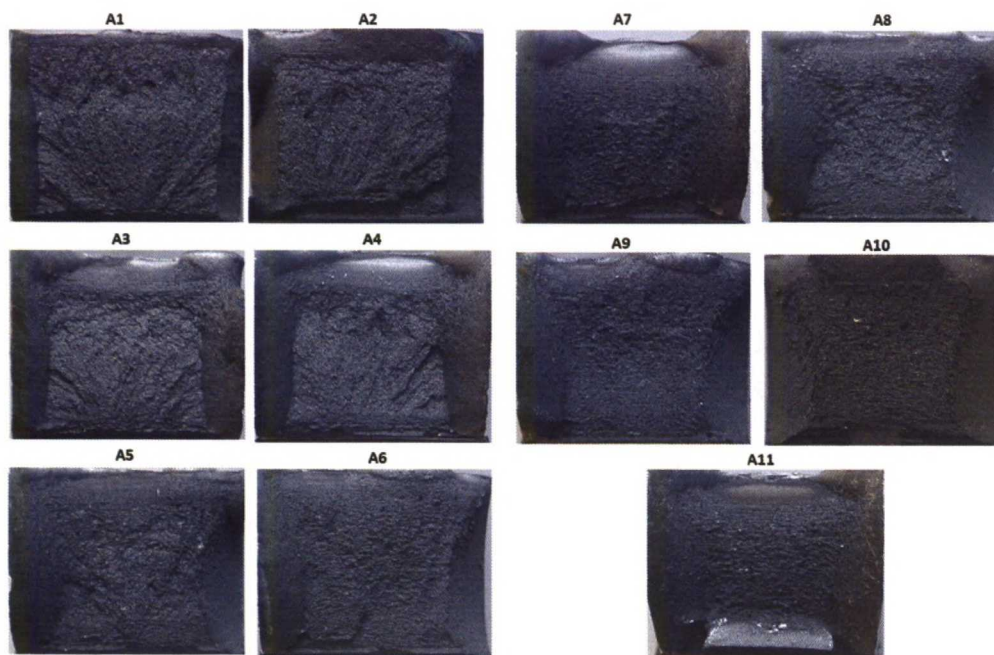
Päästökäsittelyn vaikutusten analysoimista varten on kuvaan 70 yhdistetty kuvassa 64 nähtävät vetokoetulokset ja kuvien 67, 68 ja 69 iskusikeyskokeiden tulokset.



Kuva 70. Yhdistetyt vetokokeiden tulokset kuvasta 64 sekä iskusitkeys-kokeiden tulokset kuvista 67, 68 ja 69.

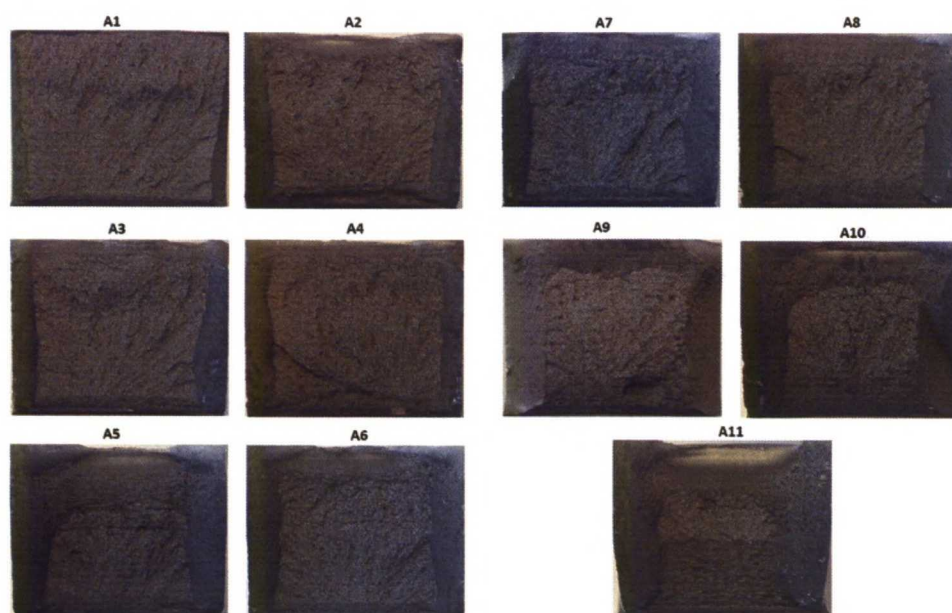
7.2.1 Murtopinnat

Murtopintojen analysointia varten jokaisesta kolmen sauvan parista valittiin yksi, joka edusti kyseistä kolmen sauvan ryhmää parhaiten. Tämän jälkeen näistä valituista sauvoista otettiin kuvat, jotka suurennettiin Photoshop-kuvienkäsittelyohjelmalla kymmenenkertaisiksi. Suurentamisen jälkeen kuvat tulostettiin ja sauvan haurasmurtuma-alueen koko laskettiin. Kuvassa 71 voidaan nähdä huoneenlämmössä suoritettujen iskusitkeys-kokeiden murtumarajapinta-analyysiin käytetyt kuvat. Jokaisen kuvan päälle on merkitty sen päästölämpötila käyttäen taulukossa 12 olevia merkintöjä.



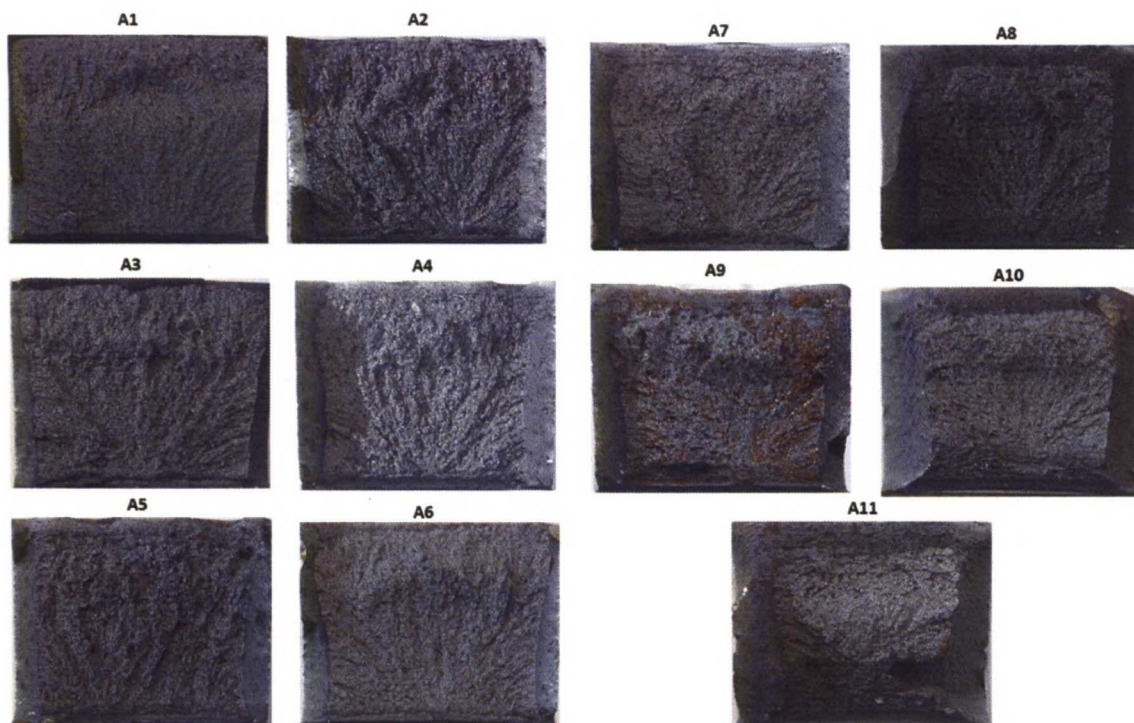
Kuva 71. 20 celsiusasteen koelämpötilassa iskettyjen ja murtumapinta-analyysiin käytettyjen eri päästölämpötiloissa päästettyjen sauvojen kymmenenkertaisiksi suurennetut kuvat.

Kuvassa 72 voidaan nähdä murtumarajapintakuvat -20 celsiusasteen koelämpötilassa suoritetuista iskutestikokeista tutkituissa yhdessätoista eri päästölämpötiloissa. Suurimmassa osassa murtopinnan sitkeän murtuman osa oli pieni.



Kuva 72. -20 °C koelämpötilassa iskettyjen sauvojen murtumarajapinnat eri päästölämpötiloilla.

Kuvassa 73 voidaan nähdä -40 celsiusasteen koelämpötilassa iskettyjen sauvojen murtumarajapinnat ko-
keessa tutkituissa eri päästölämpötiloissa. Lähes kaikkien iskusauvojen murtumarajapinnat olivat murtu-
neet hauraasti. Korkeimmissa päästölämpötiloissa päästettyjen sauvojen murtopinnoilla havaittiin ruostet-
ta.



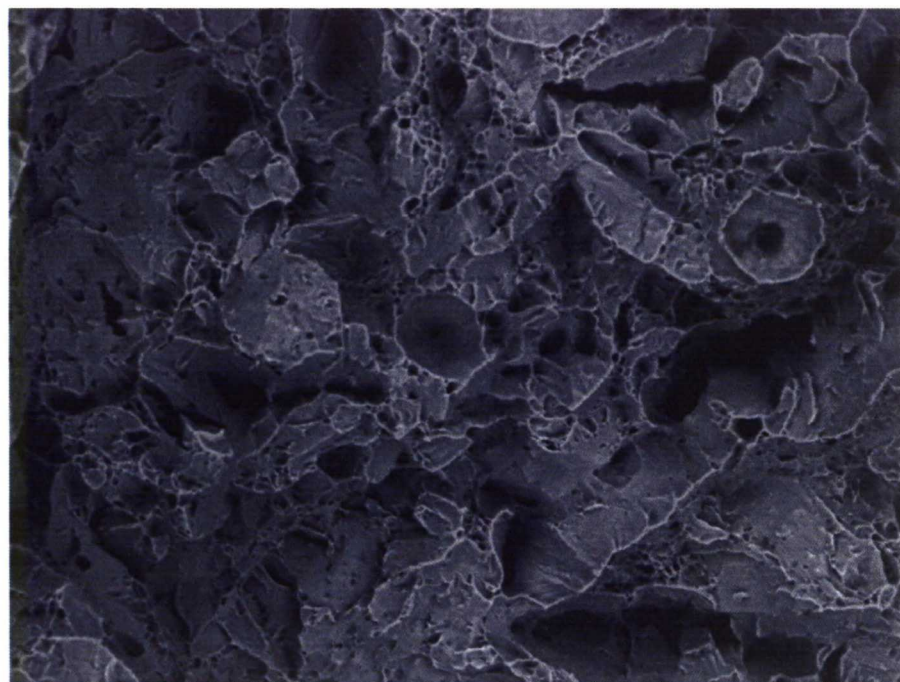
Kuva 73. -40 °C koelämpötilassa iskettyjen eri päästölämpötilassa päästettyjen koesauvojen murtumaraja-
pinnat.

Kuvien 71, 72 ja 73 avulla saatiin määritettyä taulukossa 14 nähtävät sitkeän murtuman prosenttiosuudet
eri koelämpötiloissa isketyille sauvuille. Tutkimuksessa transitiopisteenä hauraan ja sitkeän murtuman välil-
lä pidettiin 50 prosentin sitkeän murtuman osuutta.

Taulukko 14. Sitkeän murtuman prosenttiosuus eri koelämpötiloissa isketyille ja eri päästölämpötiloissa päästetyille sauvoille.

Koekappale	Päästölämpötila [°C]	Koelämpötila [°C]		
		20°C	-20°C	-40°C
A1	400	32.9	14.2	18.7
A2	450	41.8	38.5	19.2
A3	470	56.7	37.5	18.8
A4	490	60.4	35.3	32.4
A5	510	81.3	65.8	36.8
A6	530	95.3	47.8	27.2
A7	550	96.0	43.4	30.3
A8	570	84.5	43.9	46.6
A9	590	97.2	62.4	39.0
A10	610	100.0	61.5	55.0
A11	650	100.0	86.1	70.0

Sitkeän murtumanosuuden määrittämisen jälkeen tutkittiin lisäksi 450 ja 650 celsiusasteissa päästettyjen ja 20 asteessa iskettyjen sauvojen murtumarajapintoja pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla. Päästölämpötilassa 450 celsiusastetta päästetty iskusauva valittiin, koska sen iskusitkeys oli matala ja sitkeän murtuman osuus pieni. Sen sijaan 650 celsiusasteen lämpötilassa päästetty kappale soveltui hyvin vertailunäytteeksi, koska sen sitkeän murtuman osuus ja iskusitkeys olivat suuria. Kuvassa 74 voidaan nähdä 450 celsiusasteen lämpötilassa päästetyn kappaleen hauraasti murtuneesta alueesta otettuja pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvia. Kuva 74A on suurennettu 2500-kertaiseksi, ja se on otettu ilman varjostusta. Kuva 74B on suurennettu 1500-kertaiseksi, ja se on otettu topografisen tarkkuuden parantamiseksi vasemmanpuoleisesti varjostaen.



A

Päästölämpötila 450 °C 2013.03.14 12:59 D3,4 x2,5k 30 μm

23MnNiCrMo5-4+V



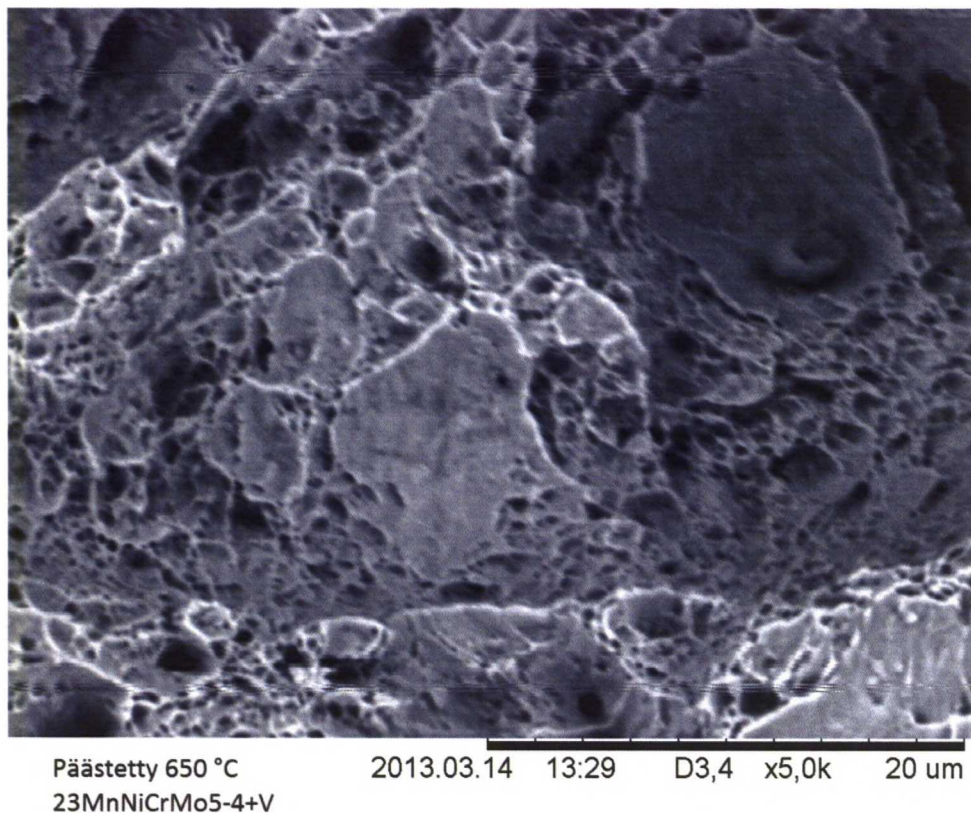
B

Päästölämpötila 450 °C 2013.03.14 13:54 S D3,5 x1,5k 50 μm

23MnNiCrMo5-4+V

Kuva 74. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat 450 °C lämpötilassa päästetyn ja 20 °C koelämpötilassa isketyt iskusauvan murtopinnasta a) 2500-kertaisella suurennoksella ilman varjostusta ja b) 1500-kertaisella suurennoksella varjostettuna.

Kuvassa 75 esitetään pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva 650 celsiusasteen lämpötilassa päästetyn iskusauvan murtumarajapinta 5000-kertaiseksi suurennettuna. Kuva on otettu ilman varjostuksia, jotta murtumarajapinnassa olevat sitkeän murtuman tuntomerkit – pallomaiset mikrovoidit – näkyvät hyvin.

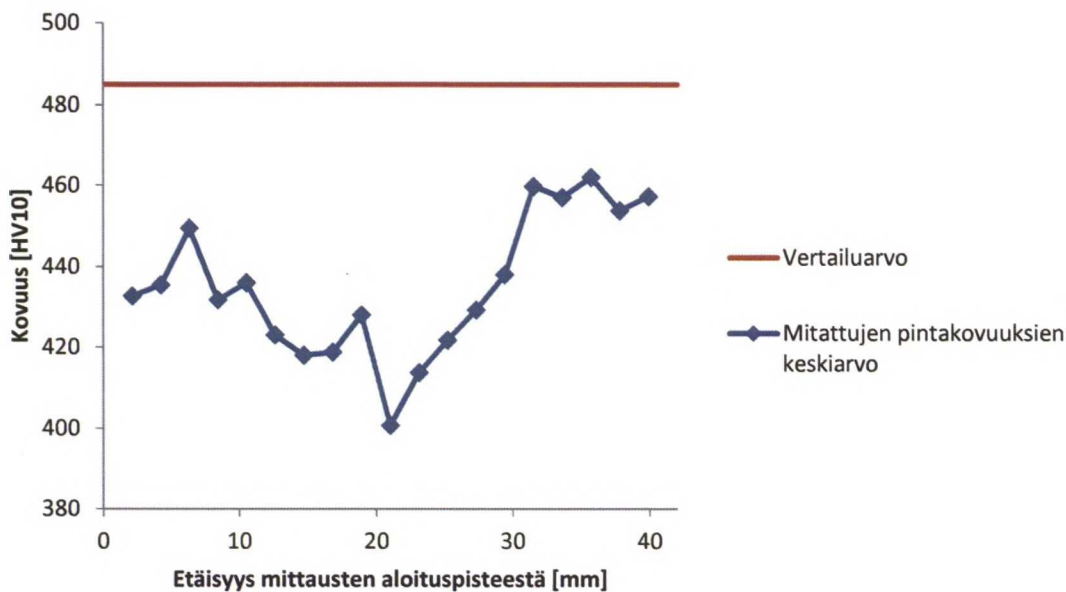


Kuva 75. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva 650 °C päästölämpötilassa päästetyn iskusauvan murtumarajapinta 5000-kertaiseksi suurennettuna.

7.3 Homogeenisuus

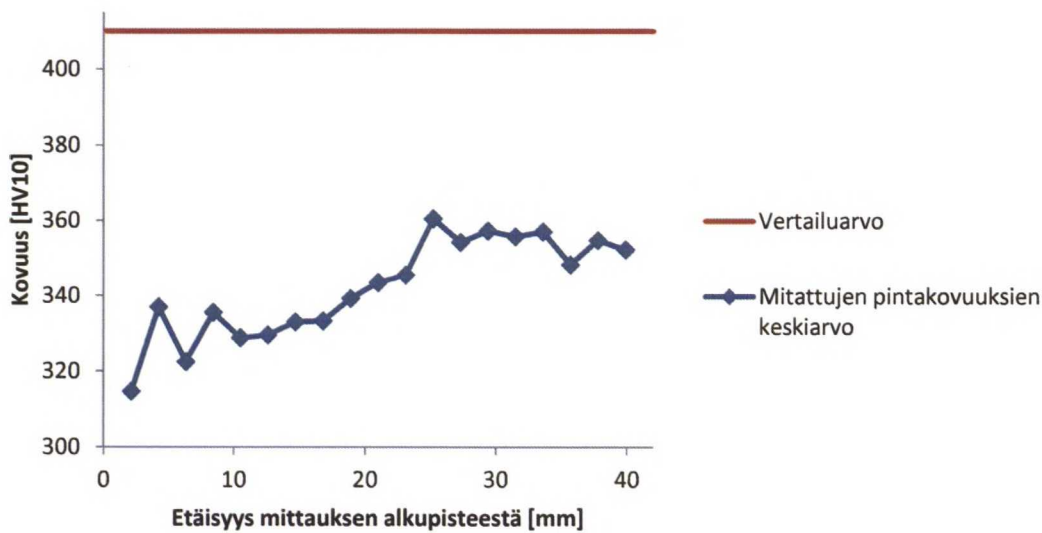
Homogeenisuuskokeiden tulokset voidaan nähdä kuvissa 76, 77, 78 ja 79. Jokaiseen kuvaan on merkitty myös vertailuarvo, jonka läheisyydessä mitattujen kovuuksien tulisi pysyä, jos kappale on kokonaan homogeeninen. Kaikkien mittausten tulokset on esitetty mittauksen aloituspisteen etäisyyden avulla niin, että halkaisijaltaan 42 millimetrinen sauvan keskikohta asettuu 21 millimetrin kohdalle ja 102 millimetriä halkaisijaltaan olevan sauvan keskipiste asettuu 51 millimetrin kohdalle.

Alkuperäisestä suunnitelmasta poiketen kovuus mitattiin halkaisijaltaan pienemmissä tangoissa poikkipinta-alan lävitse neljä kertaa. Tämä tehtiin, jotta mittauksien tekoon käytetty koekappaleen liikuttamiseen käytetty pidin saatiin kalibroituja ja mittausten väliksi saatiin haluttu kaksi millimetriä. Mittausten jälkeen laskettiin kovuusarvojen hajonta eri etäisyyksille. Kuvassa 76 nähdään halkaisijaltaan 42 millimetrinen karkaisutun tangon poikkipinta-alan lävitse tehtyjen kovuusmittausten tulokset ja tulosten vertailuun käytetty vertailuarvo.



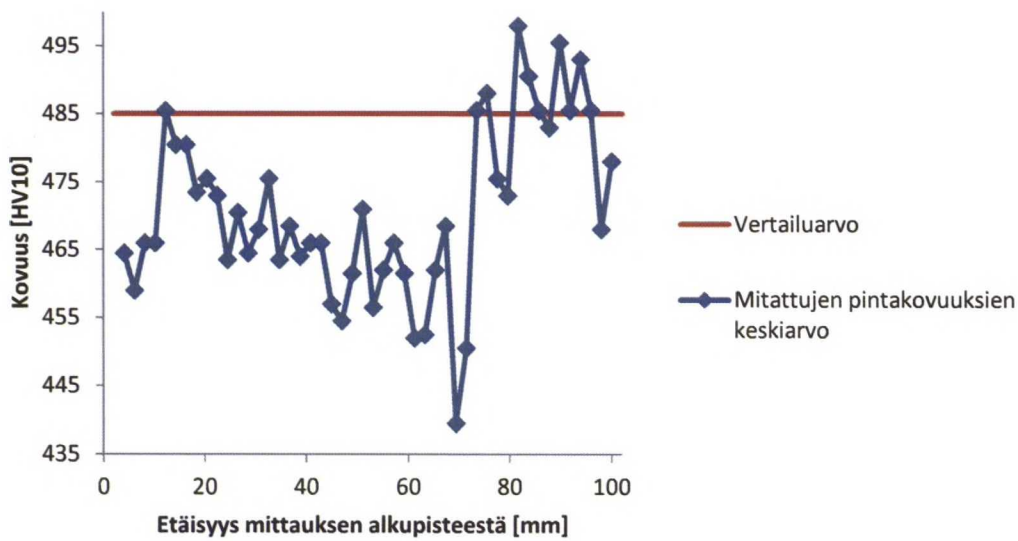
Kuva 76. Pintakovuuden hajonta halkaisijaltaan 42 millimetrin pyörösauvassa, joka on austenitoitu 880 °C lämpötilassa ja sammutettu veteen.

Vastaavasti kuvassa 77 voidaan nähdä karkaisun lisäksi 450 celsiusasteen lämpötilassa päästetyn halkaisijaltaan 42 millimetrin tangon poikkipinta-alan lävitse tehtyjen kovuusmittausten hajonta eri etäisyyksillä ja tulosten vertailuun käytetty vertailuarvo.



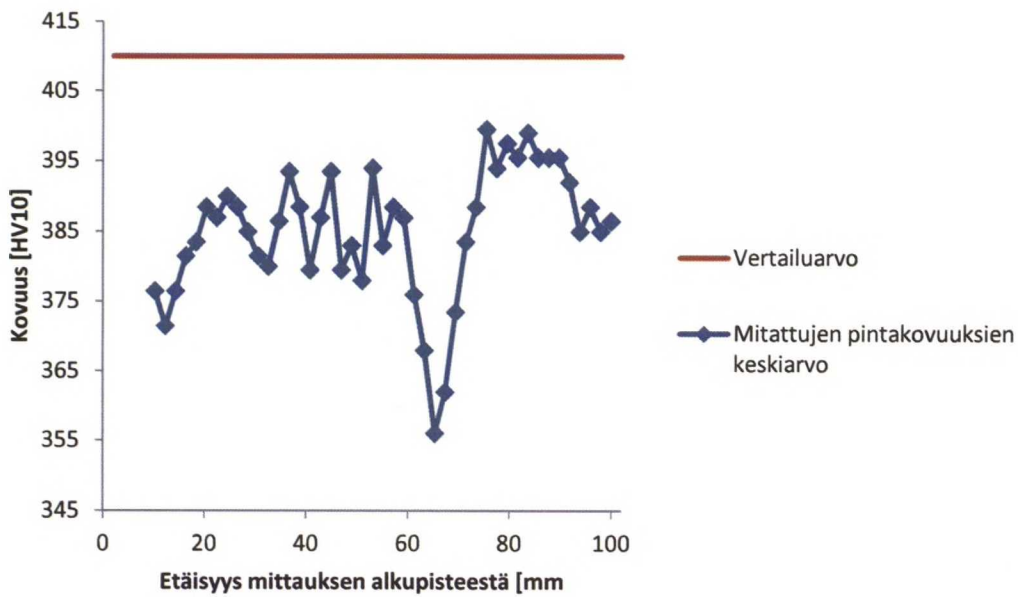
Kuva 77. Pintakovuuden hajonta halkaisijaltaan 42 millimetrin pyörösauvassa, joka on karkaisun jälkeen päästetty 450 °C lämpötilassa ja sammutettu veteen.

Kuvasta 78 ilmenee karkaistun ja halkaisijaltaan 102 millimetrin pyörösauvan poikkipinta-alan lävitse tehtyjen kovuusmittausten hajonta eri etäisyyksillä mittausten aloituspisteestä ja vertailuun käytetty kovuusarvo.



Kuva 78. Pintakovuuden hajonta halkaisijaltaan 102 millimetrin pyörösauvassa, joka on austenitoitu 880 °C lämpötilassa ja sammutettu veteen.

Vastaavasti kuvassa 79 on karkaisun lisäksi 450 celsiusasteessa päästetyn halkaisijaltaan 102 millimetrisen tangon poikkipinta-alan lävitse tehtyjen kovuusmittausten hajonta ja niiden vertailuun käytetty vertailuarvo.



Kuva 79. Pintakovuuden hajonta halkaisijaltaan 102 millimetrin pyörösauvassa, joka on karkaisun jälkeen päästetty 450 °C lämpötilassa ja sammutettu veteen.

8 Johtopäätökset

Tässä luvussa käsitellään edellisessä luvussa esiteltyjä koetuloksia ja esitellään niistä vedettävät johtopäätökset. Teräkselle laskettu haurastumisherkkyyttä kuvaava J-arvo 357,19 asettuu tyypillisten Cr-Mo-terästen J-arvon välin 100–400 yläpäähän, mikä tarkoittaa, että teräksen haurastumisherkkyys päästössä on suuri.

Mietittäessä J-arvon painoarvoa tulee huomioida, että se perustuu pelkästään neljän eri seosaineen pitoisuuksiin. Näin ollen se jättää huomioimatta monia haurastumiseen vaikuttavia tekijöitä, kuten päästölämpötilan, päästöajan, rakenteen koostumuksen ja muut haurastumiseen vaikuttavat seosaineet. Toisaalta J-arvon määrittämisessä käytettyjen neljän seosaineen on havaittu vaikuttavan teräksen haurastumiseen voimakkaasti korkeammissa päästölämpötiloissa. Tämä vaikutus voi olla joko raerajakoheesiota pienentävien erkaumien muodostuminen, kuten fosforilla ja tinalla, tai epäpuhtausaineiden raerajaerkautumisen helpottuminen, kuten mangaanilla, tai päästössä syntyviin karbideihin vaikuttaminen, kuten piillä. Näin ollen vaikka J-arvoa ei tulisi yksin käyttää teräksen haurastumistaipumuksen määrittämiseen, voidaan sitä silti käyttää hyvin muiden tutkimustulosten kanssa johtopäätöksiä tukevana työkaluna.

Kuvassa 64 vetokokeiden tuloksista nähdään, että päästön aikana teräksen myötö- ja murtolujuus laskevat tasaisesti samalla, kun murtovenymä ja -kurouma kasvavat päästölämpötilan noustessa. Verrattaessa kuvaa 64 kuvaan 28 voidaan todeta, että tämä ominaisuuksien muuttuminen päästölämpötilan kohotessa on normaalia ja johtuu karkaisussa rakenteeseen syntyvien jännitysten pienenemisestä. Tosin verrattaessa kuvassa 64 olevia kokeista saatuja tuloksia kuvassa 66 näkyviin Stecalilla laskettuihin tuloksiin voidaan havaita, että alle 500 celsiusasteen päästölämpötiloilla koekappaleiden lujuusominaisuudet ovat yli 100 megapascalia heikommat, kuin mitä Stecal® laskisi niiden olevan. Tämän lisäksi kuvasta 64 huomataan, että teräs ei täytä murtolujuusvaatimusta 1250 megapascalia kuin alle 450 celsiusasteen päästölämpötiloissa. Kuten nähdään kuvasta 70, murtolujuuden vaatimalla alle 450 celsiusasteen päästöllä ei tavoiteta vaadittuja iskutheyden arvoja.

Tutkimalla kuvissa 67, 68 ja 69 nähtäviä iskutheydenkokeiden tuloksia voidaan havaita, että teräs ei täytä sille esitettyjä iskutheydenvaatimuksia ennen kuin vasta korkeammilla päästölämpötiloilla. Muun muassa kuvasta 67 nähdään, että huoneenlämmössä vaadittu 80 Joulen iskutheys ylittyy koekappaleissa vasta 590 celsiusasteen päästölämpötilassa. Lisäksi sitkeän murtuman osuus jää pieneksi kaikissa kuvissa 67, 68 ja 69 nähtävissä kokeissa. Tuloksista voidaan nähdä, että transitiokriteerinä pidetty 50 prosentin sitkeän murtuman osuus ylitetään pysyvästi 20 celsiusasteen koelämpötilassa tehdyissä iskutheydenkokeissa vasta 470 celsiusasteen päästölämpötilassa. Koelämpötilan laskiessa edelleen -20 asteen lämpötilaan transitiokriteeri täyttyy vasta 590 celsiusasteessa, ja lämpötilan laskiessa edelleen -40 asteeseen ylittyy 50 prosenttia sitkeän murtuman osuus vasta 610 celsiusasteen päästölämpötilassa.

Tämä havainto yhdessä kuvissa 67, 68 ja 69 nähtävän sitkeän murtuman osuuden muutoksen kanssa viittaa siihen, että murtuma on edennyt teräksessä hauraita erkaumia pitkin. Koska kokeessa käytetyt päästölämpötilat asettuvat ylemmän päästöaurauden lämpötilavälille, selittäisi erkaumien läsnäolo murtopinnoissa myös vetokokeissa havaitut odotettua matalammat murtolujuudet, sillä ylemmälle päästöauraudelle tyypilliset erkaumat syntyvät usein epäpuhtausaineiden reagoidessa seosaineiden kanssa, mikä pienentää terästä lujittavien seosaineiden pitoisuutta. Näin ollen veto- ja iskutheydenkokeiden tulokset viittaavat siihen, että teräs on haurastunut ylemmän päästöaurauden takia. Tällöin haurastumisen syynä olisi raerajakoheesiota pienentävien seos- ja epäpuhtausaineyhdisteiden erkautuminen teräksen raerajoille. Tämä se-

littäisi myös vetokoetulosten erot Stecalilla määritettyihin tuloksiin, sillä Stecal ei ota huomioon terästä lujittavien seosaineiden reagoimista epäpuhtauksien kanssa.

Kun murtumarajapintoja analysoitiin sitkeän murtuman osuuden määrittämiseksi otetuista kuvista 71, 72 ja 73, ei niiden havaittu kiiltävän lohkomurtumalla tyypillisellä peilimäisellä tavalla. Tämä viittaisi siihen, että murtuminen on tapahtunut raerajoja pitkin, mikä on ylemmälle päästöhauraudelle tyypillistä. Tutkittaessa murtumapintoja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla huomattiin iskusauvan hauraasti murtuneen alueen muodostuvan sekamurtumasta, joka koostuu rearajamurtumista ja vähäisessä määrin niiden pinnalla olevista lohkomurtumista. Raerajamurtuman kumpuileva murtopinta nähdään kuvassa 74b, jossa voidaan erottaa rakeiden ääriivivoja. Suuremmalla suurennoksella otetussa kuvassa 74a voidaan nähdä oikeassa yläkulmassa sienimäinen alue, jossa murtuma on edennyt rakeen raerajoja pitkin. Samassa kuvassa voidaan nähdä myös valkoisina esiintyviä murtumareunoja, joista lähtee pieniä lohkomurtumalle tyypillisiä jokilinjoja.

Tutkittaessa pyyhkäisyelektronimikroskoopilla 650 celsiusasteessa päästetyn iskusauvan murtumapintaa voitiin siinäkin havaita raerajamurtumalle tyypillistä kumpuilua yhdessä sitkeälle murtumalle tyypillisten mikrovoidien kanssa. Nämä rakenteet nähdään kuvassa 75, jonka oikeassa yläreunassa voidaan havaita pienien, sitkeälle murtumalle tyypillisten paraabelimaisten murtumien ympäröimä iso ja pyöreä raerajamurtuma. Sen sijaan kuvassa 650 celsiusasteessa päästetyn iskusauvan murtumapinnassa ei havaittu lohkomurtumia. Tämä voidaan nähdä parhaiten kuvan 75 keskilinjan alapuolella olevassa tasaisessa raerajamurtumassa, jossa ei nähdä pieniä valkoisia jokilinjoja. Raerajamurtumien löytyminen sekä 450 celsiusasteessa että 650 celsiusasteessa päästetystä iskusauvasta tukee teoriaa teräksen haurastumisesta ylemmän päästöhaurauden takia, sillä vaikka ylempi päästöhauraus rajoittuu normaalisti 600 celsiusasteeseen, voi teräksen suuri molybdeenipitoisuus johtaa haurastumisen esiintymiseen jopa 650 celsiusasteen päästölämpötilassa.

Osassa iskusauvojen murtopinnoista havaittiin sitkeän murtumisen osuutta laskettaessa vähäistä ruostumista. Tämä voidaan nähdä parhaiten kuvan 73 kappaleissa a9 ja a11. Koska ruostumista havaittiin vain muutamassa sauvassa, jotka oli isketty -40 celsiuksen koelämpötilassa, pääteltiin ruostumisen johtuvan kokeen jälkeisestä sauvan ja ilman välisestä lämpötilaerosta. Tämä ero johti kosteuden kondensoitumiseen murtumapinnalle ja kappaleen ruostumiseen. Täten sillä ei ole tämän työn tulosten kannalta merkitystä.

Kuvissa 76, 77, 78 ja 79 nähtävien homogeenisuuskokeiden pohjalta mikään sauva ei ollut homogeeninen. Teräksen epähomogeenisuus näkyy parhaiten pelkästään karkaistuissa tangoissa kuvissa 76 ja 78. Niissä tankojen reunat ovat lähempänä vertailuarvoa, mutta kovuusmittausten lähestyessä kappaleen keskustaa kovuus putoaa. Kovuuden putoaminen sauvojen keskellä viittaa siihen, että keskustaan on jäänyt teräksen valuvaiheessa syntyneitä suotaumia. Näin voi käydä, jos kuumavalssauksen muokkausaste jää liian pieneksi jolloin valurakenne ei korjautu kuumamuokkauksen aikana. Aivan kappaleiden reunassa olevat kovuusmittaukset jätettiin pois kuvissa 76, 77, 78 ja 79 olevista kovuusmittaustuloksista, koska kappaleiden hiomisen aikana niiden reunat pyöristyivät. Tämä johti siihen, että mittausten tekemiseen käytetyn Vickersmittauslaitteen timanttikärki ei pystynyt painautumaan kohtisuorassa pintaa vasten vaan jäljestä tuli reuna-alueilla vain osittainen, jolloin kovuusmittauksissa saadut tulokset olivat selkeästi virheellisiä. Kuvassa 78 nähtävä kovuuden kasvu poikkipinnan toisessa päässä selittyy sen sijaan sillä, että karkaisussa sauva ei ole sammunut tasaisesti.

Vertaamalla keskenään karkaistujen tankojen kovuusmittausten tuloksia (jotka nähdään kuvissa 76 ja 78) päästettyjen tankojen tuloksiin kuvissa 77 ja 79. Voidaan nähdä, että päästäminen tasasi kappaleen sisäisiä kovuuseroja, mutta päästettyjen kappaleiden poikkipinnan kovuusjakauma jäi silti kauas vertailuun käytetystä kovuusarvosta. Päästön aikana teräksen kovuuden pieneneminen on normaalia. Mutta suuri ero päästettyjen koekappaleiden kovuusjakaumien ja niiden vertailuarvojen välillä viittaisi siihen, että teräksen epähomogeenisuus on vaikuttanut päästössä syntyneeseen rakenteeseen. Tämä on mahdollista koska rakenteessa valmiiksi olevat seos- ja epäpuhtausainesuotaumat pystyvät reagoimaan yhdessä teräkseen vielä liuenneiden seos- ja epäpuhtausaineiden kanssa. Nämä johtavat päästön aikana uusien terästä haurastuttavien erkaumien syntymiseen ja hyödyllisten seosaineiden sitoutumiseen. Lisäksi jos keskustan raekoko on suurempi kuin kappaleen reunoissa, voi keskustan epäpuhtausatomien raerajatiheyden kasvu johtaa pienemmälläkin epäpuhtausainepitoisuudella teräksen haurastumiseen ylemmän päästöhaurauden takia.

Tutkimustulokset viittaavat vahvasti siihen, että teräs on haurastunut ylemmän päästöhaurauden vaikutuksesta. Vaikka tätä haurautta ei teräksestä voida jälkikäteen poistaa, voidaan se välttää tulevaisuudessa pienentämällä teräksen epäpuhtausainepitoisuuksia. Jos tämä ei ole mahdollista, kannattaa kuumamuokkauksen muokkausastetta nostaa kasvattamalla kuumamuokkauksessa kappaleen reduktiota. Näin saavutettaisiin kokonaan homogeeninen rakenne, jonka raekoko on pienempi ja jossa ei ole rakennetta heikentäviä suotaumia. Tällöin epäpuhtausaineiden haurastuttava vaikutus jäisi pienemmäksi raerajan osuuden kasvaessa ja teräksen sitkeys kasvaisi suuremmaksi matalilla päästölämpötiloilla.

Ylemmän päästöhaurauden välttämiseksi kannattaa harkita myös teräksen mangaani- ja molybdeenipitoisuuden pienentämistä DIN 17 115 -standardin minimiarvoihin. Nämä seosaineet hidastavat teräksen rekristallisaatiota, mikä saattaa johtaa teräksen keskustan jäämiseen epähomogeeniseksi. Lisäksi mangaanin on havaittu voimistavan ylempää päästöhaurautta aiheuttavien epäpuhtausaineiden haitallisia vaikutuksia, jolloin jo pienempi epäpuhtauspitoisuus johtaa teräksen haurastumiseen. Myöskään yli 0,4 prosentin molybdeenipitoisuus ei hidasta ylemmän päästöhaurauden vaikutuksia; sen sijaan se voi edistää teräksen haurastumista reagoimalla yhdessä fosforin kanssa. Mikäli teräksen lujuutta täytyy nostaa seosaineilla, kannattaa mangaanin ja molybdeenin sijasta käyttää vanadiinia, joka ei reagoi yhdessä fosforin kanssa. Vanadiinin on myös havaittu estävän molybdeenin ylempää päästöhaurautta edistäviä vaikutuksia.

Tutkittaessa taulukossa 11 olevia teräksen seosainepitoisuutta voidaan huomata teräksen sisältävän vetyä. Tästä johtuen olisi suositeltavaa suorittaa vedynpoistohehkutus teräkselle ennen sen toimittamista asiakkaalle. Jos vety saadaan diffundoitumaan pois teräksestä, se ei pysty reagoimaan yhdessä ylempää päästöhaurautta aiheuttavien erkaumien kanssa ja madaltamaan haurasmurtuman syntymiseen vaadittua voimaa. Vedyn pitoisuuden lisäksi teräksen piipitoisuutta voidaan laskea. Korkea piipitoisuus edistää teräksen haurastumista helpottamalla fosforierkaumien syntymistä raerajoille. Lisäksi koska teräs halutaan päästää 400 celsiusasteen lämpötilassa, ei piin sekundääristä karkenemista edistävästä vaikutuksesta ole tässä tapauksessa hyötyä. Piipitoisuutta voidaan myös pienentää, jos teräksen hiilipitoisuutta kasvatetaan yhdessä alumiinipitoisuuden kanssa. Alumiini ei reagoi epäpuhtausaineiden kanssa, ja se estää karkaisun aikana tapahtuvaa rakeenkasvua, jolloin terästä voidaan tarvittaessa hehkuttaa pidempään.

9 Yhteenveto

Työssä tutkittiin raskaiden kaivos- ja meriteollisuuden tarpeisiin valmistettavien matalaseosteisten 23MnNiCrMo5-4- ja 23MnNiCrMo5-4+V-nuorrutusterästen mekaanisten ominaisuuksien muuttumista niiden läpikäymän valmistus- ja kettinginmuovausprosessin aikana. Tutkimuksen aikana huomattiin, että kaikista terästen valmistuksen aikana läpikäymistä prosesseista nuorrutuskäsittely on teräksen tärkeimpien ominaisuuksien saavuttamisen kannalta kriittisin. Jotta nuorrutus voi onnistua hyvin, tulee sitä edeltäneiden valamis- ja kuumavalssausprosessin onnistua hyvin.

Työn ensimmäisessä teoriaosiossa käsiteltiin lyhyesti teräksen valmistusprosessi, perehdyttiin kuumavalssauksen aikana teräksessä tapahtuviin rakenteellisiin muutoksiin ja itse kettingin valmistusprosessiin ennen nuorrutuskäsittelyn osavaiheiden ja sen aiheuttamien rakenteellisten muutosten perusteellista läpikäymistä. Nuorrutuskäsittelyn jälkeen käsiteltiin erilaisia haurausilmiöitä, jotka voivat haurastuttaa terästä päästön aikana. Nämä haurausilmiöt voidaan jakaa ilmenemislämpötilansa mukaan alempaan päästöhaurautteen, ylempään päästöhaurautteen ja teräkseen tunkeutuneen vedyn aiheuttamaan vetyhaurastumiseen.

Teräksen valmistus alkaa romun sulattamisella valokaariuunissa, jossa sulan hiilipitoisuutta säädetään halutunlaiseksi mellottamalla. Sulatuksen yhteydessä teräksen päälle luodaan sulan hapettumista estävä kuonakerros, johon myös osa teräksen epäpuhtausaineista kertyy valmistusprosessin aikana. Sulatuksen jälkeen sulan ominaisuuksia säädetään sekundäärimetallurgiaksi kutsutussa vaiheessa, jossa sulan seosaineiden pitoisuus säädetään ja sen rakenne pyritään homogenisoimaan mahdollisimman tehokkaasti. Sekundäärimetallurgian aikana sulasta myös pyritään poistamaan siinä olevat haitalliset kaasut ja epäpuhtausaineet.

Tyhjökäsittelyn jälkeen sulaa käsitellään vielä senkkauunissa, joka muistuttaa rakenteeltaan valokaariuunia. Senkkauunissa voidaan suorittaa viimeinen seosaineiden lisäys sulaan ennen valamista. Teräksen seosainepitoisuuksien säätämisen lisäksi tässä vaiheessa lisättävät seosaineet voivat siirtää sulassa vielä olevia epäpuhtausaineita joko kuonaan tai sitoa niitä harmittomiksi yhdisteiksi. Tämän seosaineiden lisäämisen aikana sulan lämpötila nostetaan valamista varten ja sitä sekoitetaan induktiivisesti, mikä nostaa loput deoksidoinnin aikana syntyneet sulkeumat kuonaan. Kun sulan ominaisuudet ovat halutut, siirretään sula senkasta välialtaaseen ja jatkuvavaletaan. Väliallasta käytetään, koska se antaa kuonalle aikaa nousta sulan pinnalle ja tasaa jatkuvavalun aikana sulan teräksen virtausta. Välialtaan avulla valu voidaan myös suorittaa useampikokilaisena kuten Imatralla, jossa käytetään kahta valukokillia. Jatkuvavalussa syntyvän aihion poikkipinta on 310 x 370 neliömillimetriä.

Aihion jäähtyessä hitaasti valamisen aikana luo ulkoa sisäänpäin etenevä jäähtyminen mikrorakenteen, jota kutsutaan valurakenteeksi. Rakenteesta on mahdollista tunnistaa kolme selvästi erilaista vyöhykettä. Ensimmäinen vyöhyke muodostuu kappaleen pintaan, ja siinä rakeet ovat nopean jäähtymisen takia pieniä eikä seosaineiden suotautumista ole tapahtunut. Seuraava vyöhyke on nimeltään pylväsvyöhyke, ja siinä rakeet ovat kasvaneet dendriittimäisesti kohti kappaleen keskustaa. Tällä vyöhykkeelle on hyvin tyypillistä voimakas seosaineiden suotautuminen. Viimeinen vyöhyke löytyy valanteen keskustasta, ja sitä kutsutaan tasa-akseliseksi vyöhykkeeksi. Sen rakeet ovat tyypillisesti kooltaan suuria ja niiden seosainepitoisuudet korkeat.

Valurakennetta ja teelmän muotoa muokataan valamista seuraavassa kuumamuokkausvaiheessa, jossa kuusi metriä pitkät bloomit kuumennetaan aluksi uunissa valssauslämpötilaan (1200 celsiusasteeseen) ennen niiden valssaamista. Tarkka kuumavalssauslämpötila riippuu aina teräksen hiilipitoisuudesta. Kappaleen rakenteen kannalta ensimmäiset merkittävät ilmiöt tapahtuvat jo ennen valssaamista. Näihin kuuluvat austeniittirakeiden syntyminen ja rakenteen homogenisoituminen. Kuumennus yhdessä valssauksen rakenteeseen tuovan energian kanssa käynnistää teräksessä rakeiden rekristallisaation.

Rakenteen rekristallisaatio voi tapahtua joko muokkauksen aikana dynaamisena tai muokkauksen jälkeen staattisena. Dynaaminen rekristallisaatio vaatii alkaakseen kriittisen venymän arvon ylittymisen, ja sen alkamista myös edesauttaa korkea lämpötila, voimakas läpituokeva muodonmuutos ja pieni pinousvian pinta-energia. Jos kriittinen venymä ylittyy joko yhdessä valssipistossa tai useamman perättäisen valssipiston summana, alkaa rakenteen dynaaminen rekristallisaatio. Vaikka näin alkanut rekristallisaatio ei ehtisikään edetä loppuun asti valssipiston aikana, se ei haittaa; tällöin rekristallisaatio jatkuu piston jälkeenkin. Tätä ilmiötä kutsutaan metadynaamiseksi rekristallisaatioksi. Staattinen rekristallisaatio sen sijaan vaatii alkaakseen vain korkean lämpötilan ja muokkauksen rakenteeseen varastoimaa energiaa. Vertailtaessa näillä reaktiolla saavutettavaa raekokoa voidaan huomata, että metadynaamisella rekristallisaatiolla saavutetaan usein hienompi raekoko. Tämä johtuu siitä, että staattisella rekristallisaatiolla saavutettavaan raekokoon vaikuttaa sekä alkuperäinen raekoko että muokkauksen aiheuttama venymä. Metadynaamisessa rekristallisaatiossa raekokoon sen sijaan vaikuttaa vain kriittisen venymän arvo.

Jotta 23MnNiCrMo5-4- ja 23MnNiCrMo5-4+V-teräksistä voidaan valmistaa kettinkä, joutuvat ne käymään lävitse kaksi valssausvaihetta. Ensimmäistä näistä kutsutaan karkeavalssaukseksi, jonka nimi tulee siitä, että tuotteen läpimitta jää tyypillisesti yli 90 millimetrin. Imatran karkeavalssaamossa aihiot valssataan joko pyörötangoiksi, joiden halkaisija on 90–200 millimetriä tai neliötangoiksi, joiden koko on väliltä 85 x 85 ja 150 x 150 millimetriä. Tankojen valssaus tehdään uritetuilla valsseilla niin, että kappale saadaan oikeaan mittaan mahdollisimman vähin pistoin. Näin pyritään varmistamaan mahdollisimman läpituokeva muokkaus, joka käynnistää kappaleen rekristallisaation. Tankovalssaukseen etenevät profiilit joudutaan kuumentamaan 1100 celsiusasteeseen ennen itse tankovalssausta, sillä profiilit ehtivät tyypillisesti jäähtyä ennen tankovalssausta.

Imatran Ovakon tankovalssaus tuottaa joko pyörötankoja, joiden halkaisija on 20–92 millimetriä tai neliötankoja, joiden sivun pituus on 30–80 millimetriä. Valssauksen aluksi teelmää esivalssataan aina kolmesta seitsemään valssipistoa. Esivalssauksen määrä riippuu lopputuotteen dimensioista, ja sen tavoitteena on poikkipinta-alan pienentämisen lisäksi myös hienontaa austenitoitunutta raerakennetta. Imatralla esivalssaukseen käytetään kolmivalssainta ja sitä seuraava valssauslinjasto koostuu parivalssaimista. Valssauksen jälkeen tangot jäähtyvät arinalla noin 950 celsiusasteesta aina 400–500 asteeseen. Tämän jälkeen tangot leikataan ennen kuin lämpötila laskee alle 250 celsiusasteen. Lämpötilan ollessa paljon matalampi tankojen päät halkeavat leikkauskohdasta ja jos lämpötila on sen sijaan korkeampi, päät litistyvät. Tankojen edelleen jäähdyttyä ne oikaistaan ja tarkastetaan. Tarkastukseen käytetään teräksen pinnalla pyörivää Circoflux-magneettitarkastusmenetelmää ja sisävikojen tarkastamiseen ultraäänitarkastuslaitetta. Lopulta tangot niputetaan ja viedään odottamaan asiakkaalle toimitusta.

Kettinginmuovausprosessi alkaa tankojen sahaamisella linkin pituisiksi tangoiksi, jotka kuumennetaan austeniittialueelle ennen niiden taivuttamista linkkien muotoon. Taivutuksen aikana aiemmin taivutettu linkki ohjataan 90 asteen kulmassa taivutettavan tangon sisään. Kettingin taivutuksen jälkeen linkkien yhteen

taivutetut päät hitsataan leimupäähitsauksella kiinni. Tasojen kiinnihitsautuminen tapahtuu, kun sähkövirta lyö toisiaan koskettavien pintojen lävitse ja sulattaa ne kiinni toisiinsa. Tässä menetelmässä hitsauspintaan muodostuu sekä sula että hitsin muutosvyöhyke, jotka sisältävät useita virheitä kuten oksidikalvoja, epämetallisia sulkeumia ja kasvaneen raekoon. Tämän lisäksi paikallisesti kuumennettuun hitsialueeseen voi tunkeutua myös vetyä ilmasta, mikä voi haurastuttaa terästä. Hitsin ollessa vielä kuuma hitsauksen muodostama parta poistetaan hitsikohdan ympäriltä ja kettinki nuorrutetaan.

Nuorrutuksen tavoitteena on saada teräkseen mahdollisimman hyvä lujuuden, sitkeyden ja väsymislujuuden yhdistelmä. Tämä saavutetaan kaksiosaisella käsittelyllä, missä teräs ensin karkaistaan ja sitten päästetään. Jotta käsittelyllä saadaan aikaiseksi parhaimmat mahdolliset ominaisuudet, tulee prosessissa ottaa huomioon monia eri tekijöitä, kuten hehkutusten ajat ja lämpötilat, sammutusnopeudet ja terästen seos- ja epäpuhtausaineiden väliset reaktiot.

Karkaisussa pyritään saamaan teräkseen täysin martensiittinen rakenne, joka on hyvin kova. Tämä vaatii joko voimakkaan seostuksen tai hyvin nopean jäähtymisen ylikyllästeisestä austeniittifaasista. Tällöin austeniittiin liuennut hiili ja muut seosaineet eivät ehdi jäähtymisen aikana diffundoitumaan pois tetraedrikoista vaan jäävät loukkuun. Lämpötilan laskiessa tämä johtaa martensiitin atermiseen syntymiseen leikkautumalla. Mitä voimakkaampi teräksen alijäähtyminen sammutuksessa saavutetaan, sitä suurempi ajava voima martensiitin syntymisellä on. Leikkautuminen vääristää hilaa ja luo rakenteeseen jännityksiä. Matalahiilisissä teräksissä tämä syntyreaktio tapahtuu α'/γ -rajapinnassa olevien dislokaatioiden avulla, jolloin lopputuloksena syntyy sälemartensiittia. Martensiitti perii alkuperäisen austeniitin raekoon, joten sen mekaaniset ominaisuudet riippuvat karkaisuhehkutuksen kestosta, hehkutuslämpötilasta, teräksen seosaineista ja karkaisua edeltäneen kuumamuokkauksen rekristallisaation tehokkuudesta. Seosaineet vaikuttavat eri karkaisussa eri faasien syntymisen alkamisajankohtiin. Ideaalitapauksessa seostuksella saavutetaan tilanne, jossa karkaistavan kappaleen voidaan antaa jäähtyä ilmassa ja silti saavuttaa täysin martensiittinen rakenne. Näin pystytään pienentämään martensiitin syntymisen kappaleeseen aiheuttamia jännityksiä, jotka voivat pahimmassa tilanteessa rikkoa koko karkaistavan kappaleen.

Päästö on alikriittinen lämpökäsittely, jonka tavoitteena on muuttaa karkaisussa syntynyt kova ja hauras martensiitti sitkeäksi ja kestäväksi. Päästölämpötilan kohotessa teräksen kovuus sekä myötö- ja murtolujuus alenevat samalla, kun venymä- ja murtokurouma kasvavat. Tämä mekaanisten ominaisuuksien muuttuminen johtuu karkaisussa rakenteeseen syntyvien jännitysten pienenemisestä ja martensiitin rakenteen muuttumisesta päästömartensiitiksi. Eri päästölämpötilat jaetaan lämpöastevälinsä mukaisesti joko 120–250 celsiusasteessa tehtävään matalalämpötilapäästöön tai 425–650 celsiusasteessa tehtävään korkealämpötilapäästöön. Matalaseosteiset nuorrutusteräokset päästetään korkealämpötilapäästöönä.

Päästön aiheuttamat mikrorakenteelliset muutokset voidaan tyypillisesti jakaa kuuteen lämpötilaväliin. Ensimmäiset muutokset tapahtuvat 0–100 celsiusasteen lämpötilassa hiilen hajaantuessa spinodisesti joko koherenteiksi hiilierkaumiksi tai Fe_4C - ja Fe_{16}C_2 -transitiokarbideiksi. Riippumatta siitä, kumpi näistä reaktioista tapahtuu, ydintyvät erkaumat joko rakenteessa olevien dislokaatioiden viereen tai rakenteeseen jääneen jäännösausteniitin raerajoille. Päästön toisessa vaiheessa lämpötilavälillä 100–200 celsiusastetta martensiitin sisälle jäänyt hiili ja rakenteessa olevat koherentit hiilierkaumat muuttuvat $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ -karbidiksi, jota kutsutaan myös nimellä ϵ -karbidi. Martensiitin köyhtyminen hiilestä sen erkautuessa rakenteeseen ϵ -karbidina on osoitettu johtavan päästettävän kappaleen jännitystason ja hilavirheiden määrän pienenemiseen.

Kolmas päästön vaihe voidaan havaita lämpötilavälillä 200–350 celsiusastetta. Tällöin rakenteeseen jäänyt jäännösausteniitti hajaantuu ferriitiksi tai sementiitiksi. Se, kumpaa faasia rakenteeseen syntyy, riippuu jäännösausteniitin määrästä. Kun rakenteessa on jäännösausteniittia paljon, tapahtuu sen hajaantuminen välisija-atomien diffuusiolla ja rakenteeseen syntyy ferriittiä. Jos jäännösausteniittia on vähän, muuttuu se sementiitiksi martensiitista virranneen hiilen vaikutuksesta. Neljäs päästön vaihe tapahtuu lämpötilavälillä 250–750 celsiusastetta, kun rakenteeseen alkaa ydintyä sementiittiä myös martensiittilinssien sisälle ja raerajoille. Tässä vaiheessa syntyvään sementiittiin viitataan usein merkinnällä M_3C , sillä seosaineet kuten kromi ja mangaani pystyvät korvaamaan karbidin rauta-atomin. Sementiitin kasvaessa alkaa päästön toisessa vaiheessa syntynyt ϵ -karbidi liueta kauttakulkumekanismin mukaisesti pitäen siten ympäristön hiilipitoisuuden vakiona. Lämpötilan noustessa 350–400 celsiusasteeseen alkaa ferriitin ja sementiitin välillä tapahtua seosaineiden uudelleen jakaantumista.

Lämpötilan noustessa edelleen 500–600 celsiusasteeseen päästään päästön viidenteen vaiheeseen. Tällöin kromia, molybdeenia, vanadiinia ja titaania sisältäviin teräksiin alkaa muodostua hienojakoisia M_7C_3 - ja $M_{23}C_6$ -karbideja. Nämä korvaavat rakenteessa olevia suuria sementiittipartikkeleja, mikä lujittaa rakennetta, ja tämä ilmiö tunnetaan nimellä sekundäärinen karkeneminen. Viimeinen päästön vaihe vaatii korkean yli 600 celsiusasteen päästölämpötilan. Silloin rakenteessa olevien karbidipartikkelien tiheys alkaa pienetä sementiitin kasvun syödessä rakenteessa olevan hiilen. Tämä mahdollistaa dislokaatioiden liikkumisen, jolloin martensiitin muuttuminen päästömartensiitiksi käynnistyy.

Päästölämpötilan lisäksi päästöaika ja teräksen seosaineet vaikuttavat syntyvään rakenteeseen. Päästöaika vaikuttaa rakenteessa olevan jäännösausteniitin hajaantumiseen, ja koska hajaantumisnopeus ei ole lineaarinen, hajaantuminen hidastuu sen mukaan, mitä pidemmälle se on edennyt. Lähes kaikki nuorrutusterästen seosaineet vaikuttavat päästössä. Voimakkain vaikutus on hiilellä, sillä mitä lähempänä ollaan 0,77 prosentin hiilipitoisuutta, sitä kovempaa karkaisussa syntyvä martensiitti on ja sitä kovempi myös päästössä syntynyt rakenne on. Toiseksi tärkeimpiä seosaineita ovat karbideita muodostavat seosaineet kuten mangaani, kromi, molybdeeni ja vanadiini, jotka hidastavat teräksen pehmenemistä korkeammilla päästölämpötiloilla. Kolmanneksi tärkeimpiä seosaineita ovat mikroseosaineet kuten alumiini, molybdeeni ja vanadiini, sillä ne hidastavat teräksen rakeenkasvua hehkutuksien aikana. Mitä hienorakeisempi teräs on, sitä lujempi ja sitkeämpi se myös on. Molybdeeni on myös tärkeä, koska se pystyy hidastamaan ylemmän päästöhaurauden aiheuttamaa teräksen haurastumista.

Teräksen haurastuminen päästön aikana voi johtua joko teräksen mikrorakenteesta, raerajalle syntyvistä epäpuhtauserkaumista tai vedystä. Tyypillisesti jos haurastuminen johtuu mikrorakenteesta, on kyseessä alempi päästöhauraus. Tämä päästöhaurauden muoto esiintyy päästölämpötilavälillä 250–400 celsiusastetta, ja se johtuu päästön toisessa vaiheessa martensiitin ympärille syntyvistä ϵ -karbideista, päästön kolmannessa vaiheessa syntyvästä sementiitistä ja karkaisussa perinnäisen austeniitin raerajoille jääneistä epäpuhtauserkaumista. Tämä matalissa päästölämpötiloissa syntyvä rakenne on hauras, koska murtumat pystyvät ydintymään epäpuhtauserkaumiin ja etenemään helposti rakenteessa olevaa sementiittiä ja lamellimaisia ϵ -karbideja pitkin. Tätä haurastumisen muotoa kutsutaankin palautumattomaksi, koska haurastuminen saadaan katoamaan päästämällä teräs uudelleen korkeammassa lämpötilassa.

Ylempi päästöhauraus, jota tavataan päästölämpötilavälillä 450–600 celsiusastetta, johtuu raerajalle erkautuvista epäpuhtausaineista. Nämä kovet ja hauraat erkaumat työntävät raerajoja kauemmas toisistaan, mikä pienentää raerajojen koheesiovoimia. Ylemmän päästöhaurauden paras tuntomerkki on teräksen

sitkeä-haurastransitiolämpötilan kasvaminen. Transitiolämpötilan alapuolella murtuminen etenee epäpuhtaus-erkaumien haurastuttamien perinnäisen austeniitin raerajoja pitkin. Lämpötilan noustessa transitiolämpötilan yläpuolelle murtumat etenevät ferriittirakeiden lävitse ja tuloksena on sitkeä murtuma. Transitiolämpötila voi nousta teräksen haurastuessa huomattavankin korkeaksi. Koska transitiolämpötilan nousu johtuu rearajoille erkautuneiden epäpuhtausatomien aiheuttamasta raerajakoheesio- laskusta, voidaan päästöhaurautta tutkia rearajojen epäpuhtauskonsentraation avulla. Tähän soveltuvia menetelmiä ovat raerajaetsaus, Auger-elektronispektroskopia ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla suoritettava röntgendiffraktiotutkimus. Haurastuminen voidaan tietysti myös havaita iskusitkeys- kokeissa, mutta tällöin raerajojen koheesiovoimien arviointi on mahdotonta.

Tyypillisimpiä terästä haurastuttavia epäpuhtauksia ovat fosfori, tina, antimoni, arseeni ja rikki. Yksittäisten epäpuhtaus-erkaumien lisäksi fosfori, tina ja antimoni voivat reagoida yhdessä hyödyllisten seosaineiden kuten hiilen, kromin, molybdeenin ja nikkelin kanssa. Nämä yhteisreaktiot johtavat joko epäpuhtaus- seosaine-yhdisteiden raerajaerkautumiseen tai epäpuhtauksien raerajaerkautumista ajavan voiman kasvuun. Myöskään epäpuhtausaineiden tarkasta raerajaerkautumismekanismista ei ole vielä täyttä selvyyttä. Uusimmat tutkimukset näyttäisivät viittaavaan vahvasti erkautumisen tapahtuvan ei-tasapainoisen yhteiserkautumisen mekanismilla. Tämä tarkoittaisi sitä, että epäpuhtausaineet muodostaisivat teräksen hehkutuksen aikana seosaine-vakanssipareja. Teräksen jäähtyessä vakanssien pitoisuus pienenee, jolloin kes- kustan ja raerajan välille syntyisi konsentraatiogradientti. Tämän gradientin tasaantuminen johtaa epäpuhtaus- erkaumien syntymiseen raerajoille.

Epäpuhtauspitoisuuden lisäksi haurastumisen voimakkuuteen vaikuttaa myös perinnäisen austeniitin raeko- ko ja teräksen mikrorakenne. Mitä suurempi perinnäisen austeniitin raekoko on, sitä suuremmaksi epäpuhtaus- erkaumien tiheys kasvaa erkautumisen tapahtuessa. Mikrorakenne taas vaikuttaa mahdollisten erkautumispaikkojen kautta, sillä epäpuhtausaineet erkautuvat ainoastaan joko suuren kulman rearajoille tai korkean epäjärjestyksen rajapinnoille. Näin ollen mitä suuremmaksi päästömartensiitin tilavuusosuus kasvaa, sitä enemmän epäpuhtauksia erkautuu perinnäisen austeniitin raerajoille. Tämä johtuu siitä, että perinnäisen austeniitin raerajat ovat päästetyssä rakenteessa ainoita mahdollisia erkautumispaikkoja.

Koska ylempi päästöhaurautus aiheutuu epäpuhtaus-erkaumista, ei sen haurastuttavia vaikutuksia voida pois- taa teräksestä. Lisäksi teräs haurastuu aina uudestaan, jos se läpikäy hehkutuksen tai hitaan jäähtymisen ylempään päästöhaurautuksen esiintymislämpötilavälillä. Tästä johtuen ylempää päästöhaurautta kutsutaankin palautuvaksi. Tosin koska epäpuhtaus-erkaumien syntyminen vaatii aikaa, haurastumista voidaan pienentää jäädyttämällä kappaleet aina nopeasti ylempään päästöhaurautuksen esiintymislämpötila väliltä. Lisäksi jos epäpuhtausatomien pitoisuudet pidetään mahdollisimman pienenä, ei haurastumista joko tapahdu ollen- kaan tai se on heikompaa. Myös molybdeenipitoisuuden pitäminen 0,2...0,5 prosentin välillä parantaa te- räksen päästökkestävyyttä.

Vety pystyy diffundoitumaan ilmankosteudesta teräkseen joko kuumamuokkauksen aikaisissa kuumennuk- sissa tai teräksen hitsauksen aikana. Tosin verrattaessa teräkseen ilmasta diffundoituneen vedyn määrää kosteista seosaineista ja senkan kosteasta vuorauksesta tulevaan vetyyn voidaan huomata, että ilmankos- teudesta diffundoituvan vedyn määrä on suhteessa pieni. Näin ollen vedyn pääsyn estäminen kaikkien val- mistuksen aikaisten kuumennusvaiheiden aikana on hankalaa. Vedyn haurastuttava vaikutus perustuu sen kykyyn kerääntyä teräksen sisällä hilavirheisiin ja muodostaa sinne vetykuplia, jotka aiheuttavat teräkseen sisäisiä murtumia. Kerran teräkseen päästyään vety pystyy myös leviämään dislokaatioiden liikkeen mu-

kana rakenteessa. Toisin kuin muut terästä haurastuttavat tekijät vedyn vaikutus on dynaaminen. Tämä johtuu siitä, että vedyn aiheuttaman murtuman ydintyminen vaatii aikaa vedyn diffuusiolle. Näin ollen onkin havaittu, että vety pystyy toimimaan yhdessä muiden terästä haurastuttavien vaikutusten kanssa alen- tamalla murtumisen alkuvaiheessa raerajamurtumaan vaadittua jännitystä. Murtuman synnyttyä vedyn vaikutus pienenee murtuman lähestyessä rajanopeuttaan, jolloin vety ei enää pysty diffundoitumaan tar- peeksi nopeasti murtuman kärkeen. Teräksen herkkyyttä vetymurtumille voidaan pienentää joko hehkut- tamalla terästä 500–600 celsiusasteessa tai suorittamalla tunteja kestävä vedynpoistohehkutus 150 celsius- asteen lämpötilassa.

Työn toisessa kokeellisessa osassa tutkittiin, kuinka 23MnNiCrMo5-4+V-teräksen mekaaniset ominaisuudet muuttuvat eri päästölämpötiloilla ja pyrittiin selvittämään, mistä teräksellä aiemmin havaittu haurastumi- nen johtuu. Vastauksien saamiseksi tutkittavalle teräkselle tehtiin vetokoe, iskutkeys- koe, murtumapinto- jen analyysi ja homogeenisuustutkimus. Ennen kokeiden tekemistä kokeissa käytetyt koekappaleet karkais- tiin hehkuttamalla niitä Max-Sievert-kammio- uunissa 880 celsiusasteen lämpötilassa 72 minuuttia ennen koekappaleiden sammuttamista veteen. Karkaisun jälkeen koekappaleet jaettiin yhteentoista eri päästö- lämpötilan mukaiseen ryhmään. Kappaleet päästettiin Sarlin-kiertoilmauunissa 82 minuuttia, kunnes kap- paleet sammutettiin veteen. Kokeiden tekemistä varten isku- ja vetosauvat sorvattiin koekappaleista, ja kokeet suoritettiin Ovakon tehtaalla Imatralla. Homogeenisuuskokeisiin käytetyt kappaleet hiottiin ja kiillo- tettiin ennen kovuusmittausten tekemistä Otaniemessä.

Veto- ja iskutkeys- kokeista saadut tulokset viittaavat siihen, että teräs on haurastunut päästökäsittelyn aikana. Haurastumisen syynä ovat todennäköisesti raerajoille erkautuneet ja niiden koheesiota pienentä- vät epäpuhtausaineet. Tämän huomion vahvistavat murtopintojen silmämääräinen ja pyyhkäisy- elektronimikroskoopilla tehty analyysi, jossa murtopinnasta löydettiin ylemmälle päästöhauraudelle tyypillisiä raera- jamurtumia.

Homogeenisuustutkimuksen tulosten mukaan teräs on epähomogeeninen. Kovuusmittauksista voidaan nähdä, että kappaleiden keskustat ovat reunoja pehmeämpiä. Tämä viittaa siihen, että teräkseen on jäänyt kuumamuokkauksen jälkeenkin vielä valuvaiheessa syntyviä rakenteita. Tämä on mahdollista, jos kuuma- valssauksen muokkausaste on jäänyt liian pieneksi, koska silloin keskustan epähomogeeninen alue ei ole ehtinyt homogenisoitua kuumamuokkauksen aikana.

Kirjallisuustutkimusta tehdessä ylemmän päästöhaurauden poistamiseen ei löytynyt mitään yksinkertaista keinoa, mutta haurastuminen voidaan välttää kasvattamalla kuumavalssauksen muokkausastetta ja pienen- tämällä teräksen epäpuhtausainepitoisuuksia. Tämän lisäksi teräksen mangaani- ja molybdeenipitoisuus kannattaa laskea standardissa sallittuihin minimiarvoihin. Näiden seosaineiden on havaittu reagoivan yh- dessä epäpuhtausaineiden kanssa ja edistävän ylempää päästöhaurautta. Jos teräksen lujuutta halutaan kasvattaa mikro- seosaineilla, kannattaa molybdeenin ja mangaanin sijasta käyttää vanadiinia. Se on lähes yhtä tehokas mikro- seosaine kuin mangaani ja molybdeeni, ja lisäksi vanadiinin on havaittu estävän molyb- deenin aiheuttaman ylemmän päästöhaurauden etenemistä.

Vaikuttamalla teräksen rekristallisaatioon kuumamuokkauksen aikana voidaan teräksen rakenne saada homogeeniseksi ja sen raekoko pienemmäksi. Lisäksi säätämällä teräksen seostusta syntyy rakenteeseen vähemmän terästä haurastuttavia erkaumia. Pienempi raekoko johtaa myös pienempien martensiittisälei-

den syntymiseen, jolloin päästön aikana syntyvä rakenne on sitkeämpi. Tällöin myös raerajan osuus on rakenteessa suurempi, jolloin raerajalle erkautuvien epäpuhtausatomien tiheys jää pienemmäksi.

9.1 Suositellut jatkotutkimukset

Tässä luvussa esitellään suositeltuja jatkotutkimuksia, joita voidaan käyttää tutkimuksessa saatujen tulosten varmistamiseen ja joista voi olla hyötyä 23MnNiCrMo5-4+V-teräksen haurastumisen heikentämisessä. Tämä siksi, että vaikka ylemmän päästöhaurauden poistamiseen ei ole yksinkertaisia menetelmiä, liittyy tässä tutkimuksessa saatujen tulosten pohjalta haurastumiseen muitakin tekijöitä kuin vain epäpuhtauseraumia. Näin ollen jos haurastumisen perimmäiset syyt saadaan tässä tapauksessa selville, haurastuminen voidaan tulevaisuudessa välttää.

Ensimmäinen suositeltu tutkimus on raerajojen tarkan koostumuksen määrittäminen Auger-elektronispektroskopialla. Näin pystyttäisiin tehokkaasti selvittämään, minkä epäpuhtausatomin muodostamat erkaumat ovat vastuussa haurastumisesta, jolloin valmistusprosessia voitaisiin muokata erityisesti estämään tuon haurastuttavan aineen pääsy teräkseen. Auger-elektronispektroskopian tuloksia voitaisiin käyttää myös laskemaan teräksen transformaatiolämpötila yhtälön 3 avulla, ja yhdessä yhtälöiden 4 ja 5 teräkselle voitaisiin laskea myös aika-transitiolämpötilakäyrästä. Jos Auger-tuloksissa havaittaisiin erityisen suuria epäpuhtausainepitoisuuksia, voitaisiin kyseisen raerajan koostumus määrittää vielä tarkemmin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla suoritettavalla röntgendiffraktiotutkimuksella.

Toinen suositeltava tutkimus olisi teräksen valmistuksessa kokevien kuumamuokkausvaiheiden tarkka simulointi aina yksittäisistä hehkutuksista teräksen muokkaukseen. Tutkimuksessa selviäisi, miksi tutkittu teräs oli epähomogeeninen ja mikä valmiin teräksen raekoko on. Näitä tuloksia voitaisiin käyttää kuumamuokkausvaiheen kokonaisvaltaiseen kehittämiseen, jonka avulla teräksen rekristallisaatio saataisiin tapahtumaan hienoimman raekoon takaavalla tavalla. Tämä parantaisi teräksen mekaanisia ominaisuuksia ja todennäköisesti tekisi kuumamuokkausprosessista tehokkaamman.

Kolmas suositeltava tutkimus olisi selvittää, miten seosaineiden kuten mangaanin, molybdeenin ja piin, pitoisuuden laskeminen ja vanadiinipitoisuuden nostaminen vaikuttaa teräksen ominaisuuksiin. Hienosäätämällä seosaineiden pitoisuuksia standardissa määritettyjen rajojen puitteissa on todennäköisesti mahdollista pienentää ylemmän päästöhaurauden vaikutuksia teräksen lujuuden kärsimättä. Tämä voidaan tehdä vertaamalla tässä tutkimuksessa tutkitun teräksen seostusta muihin vastaaviin teräksiin, jotka täyttävät tälle teräslaadulle esitetyt vaatimukset. Vertailun jälkeen voisi teräksestä valmistaa uudella seostuksella koesarjan, jonka lujuus- ja sitkeysominaisuuksia testataan.

Neljäs suositeltava tutkimus olisi teräksen sisältämän vedyn vaikutuksen selvittäminen. Tämä voidaan tehdä valmistamalla tässä tutkimuksessa suoritettuja kokeita vastaavat koesarjat ja suorittamalla niille vedynpoistohehkutus ennen kokeiden suorittamista. Jos hehkutuksen jälkeen mitattavat iskutkeys ja lujuus ovat parempia, on vety edistänyt teräksen haurastumista. Tällöin teräkselle tulisi suorittaa aina vedynpoistohehkutus ennen asiakkaalle toimittamista tai muuttaa valmistusprosessia niin, että vetypitoisuus saadaan pidettyä pienempänä.

Lähteet

1. Din 17 115. Stähle für geschweißte Rundstahlketten Technische Lieferbedingungen. Kolmas painos. Berlin, DIN Deutsches Institut für Normung. Normenausschuß Eisen und Stahl im DIN Deutsches Institut für Normung. German (Germany). 2012. 26 s.
2. National Association of Chain Manufacturers. Welded steel chain specifications. 2010. http://www.nacm.info/Downloads/NACM_Welded.pdf
3. Beuth Verlag GmbH. PAS 1061: Round steel link chain for chain slings, Grade 10. 2006. Ref: PAS 1061:2006-04.
4. Stahl Judenburg. Rolled Steel Rod. <http://www.stahl-judenburg.com/uk/products/high-grade-structural-steel/product-range/rolled-steel-rod.html>
5. Transportec. Comparison between EN 818-1 grade 10 and EN 818-2 grade 8 chains. http://www.transportec.de/eng/products/lifting_accessories/sling_chains/index.php
6. Imex Agents. Range of Chains – Made in Europe. <http://www.imexagents.com/downloads/products/RANGE%20OF%20CHAIN%20MADE%20IN%20EUROPE.pdf>
7. Kettenfabrik UNNA GmbH & Co. KG. Chains EN 818-2-8 (Grade 8). <http://www.kettenfabrik-unna.de/chains-en-81828-grade-8-p-657.html>
8. Transportec. Load capacity table. http://www.transprotect.de/eng/products/lifting_accessories/sling_chains/load_capacity_table.pdf
9. Totten, G.E. STEEL HEAT TREATMENT: METALLURGY AND TECHNOLOGIES. Ensimmäinen painos. CRC Press Taylor & Francis Group. 2006. 831 s. ISBN-13: 978-0-8493-8455-4. ISBN-10: 0-8493-8455-9
10. Metallinjalostajat Ry. Teräskirja. Kahdeksas painos. Tampere. Metallinjalostajat Ry. 2009. 76 s. ISBN 978-952-238-011-1
11. Ovako Imatra. Ovako Bar Oy Ab Imatra Steelworks Process. [Powerpoint esitys] 2011. s. 1-16
12. Templeton, F. Iron and steel. Te Ara - the Encyclopedia of New Zealand. [Verkkotietokanta]. Päivitetty viimeksi 24.09.2011. [viitattu 25.07.2012]. Saatavissa: <http://www.TeAra.govt.nz/en/iron-and-steel/2/4>
13. Kekkonen, M. Romupohjainen Teräksen Valmistus. Mt-0.2221 Metallien valmistusteknologiat Kurssimateriaali. Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulu. 2010. s. 1-11. [Viitattu 1.7.2012]. Saatavilla: https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/mt-0.2221/materiaali/mt-0.2221-metallien_valmistusteknologiat-arkis-to-syksyn_2010_materiaali.zip

14. Kopeliovich, D. Ladle refining. Substances & Technologies. [Verkkotietokanta]. Päivitetty viimeksi 31.05.2012. [Viitattu 25.07.2012] Saatavissa: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=ladle_refining
15. Miekk-oja, H.M. & Lindroos, V. & Sulonen, M. & Veistinen, M. Uudistettu Miekk-ojan Metallioppi. Ensimmäinen painos. Helsinki Kustannusosakeyhtiö Otava. Teknillisten tieteiden Akatemia. 1986. 841 s. ISBN 951-666-216-1
16. Themelis, N.J. & Goyal, P. Gas injection steelmaking: mechanism and effects. Canadian Metallurgical Quarterly. [Verkkolehti] Voluumi 22. Numero 3. 1983. s. 313-320. [Viitattu 21.7.2012] DOI: 008-4433/83
17. Hibbeler, L.C. Three-Dimensional Reconstruction of Lagrangian Field Data. Class Project Report Page. [Verkkotietokanta]. Päivitetty viimeksi 18.5.2009. [Viitattu 25.07.2012]. Saatavissa: <https://wiki.engr.illinois.edu/download/thumbnails/118358041/cc.PNG>
18. Kivivuori, S. & Viljamaa, A. Muovaavat Valmistusmenetelmät – Valssaus. Espoo. Mt-0.3311 Opetusmoniste. Materiaalien muokkauksen ja lämpökäsittelyn laboratorio. Aalto-yliopisto Kemian tekniikan korkeakoulu. 2012. s. 1-136. [Viitattu 6.7.2012] Saatavilla: https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/mt-0.3311/materiaali/MT-0_3311_pruju.1.2012.pdf
19. Eerik Hocksell. Product Manager. Ovako Bar Oy Ab. Terästehtaantie 1, 55100 Imatra. Haastattelu 20.6.2012
20. Lyytinen, O. & Viljamaa, A. Muokkaustekniikan perusteet Valssaus. Mak-65.110 Muokkaustekniikan perusteet Opetusmoniste. Teknillinen Korkeakoulu. Materiaalien muokkauksen ja lämpökäsittelyn laboratorio. 2003. s. 1-70.
21. Hull, D. & Bacon, D.J. Introduction to Dislocations. Neljäs painos. Oxford. Reed Elsevier plc group. 2001. ISBN: 0-7506-4681-0
22. Katajarinne, T. Teräksen Mikrorakenteen Mallintaminen. Kirjallisuustyö. 1999.
23. Kivivuori, S. & Viljamaa, A. Materiaalien lämpökäsittely. MT-0.3316 Materiaalien lämpökäsittely Opetusmoniste. Aalto-yliopiston Kemian Tekniikan Korkeakoulu. Materiaalien muokkauksen ja lämpökäsittelyn laboratorio. 2011
24. Karjalainen, L.P. & Perttula, J. Characteristics of Static and metadynamic Recrystallization Strain Accumulation in Hot-deformed Austenite as Revealed by Stress Relaxation Method. ISIJ International. 896. Voluumi 36. Osa 6. s. 729-736
25. Krauss, G. Steels Processing, Structure, and Performance. Kolmas painos. Materials Park, Ohio. ASM International. 2005. 641 s. ISBN-13: 978-0-8730-83-5. ISBN-10: 0-8730-83-5.
26. Jarkko Fredriksson. Laadunkehityssinööri. Ovako Bar Oy Ab. Terästehtaantie 1 55100 Imatra. Haastattelu 27.6.2012

27. Kawulok, P. & Kawulok, R. & Schindler, I. I. & Sojka, J. & Kraus, M. & Bořuta, J. & Bořuta, A. & Čmiel, K.M. & Rusz, S. & Legerski, M. & Šumšal, V. Comparison of properties of steel 23MnNiCrMo52 after thermomechanical treatment in laboratory rolling mill and torsion plastometer. Metal. [Verkkolehti] 2010. [Viitattu 21.7.2012] Saatavissa: http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_10/lists/papers/127.pdf
28. Vitali International Lifting Equipment Ltd. Alloy Steel Chain Production Video. Chain Block Production Processes & Alloy Steel Chain Production Processes. [Verkkotietokanta] (Käyty 7.8.2012) Saatavissa: <http://www.vitali-intl.com/wmv/10.wmv>
29. Ramnäs Offshore Safety. Production. [Verkkotietokanta] (Viitattu 15.2.2012) Saatavissa: <http://www.ramnas.com/pages/Production>
30. Ichiyama, Y. & Kodama, S. Flash-Butt Welding of High Strength Steels. Nippon Steel Technical Report. [Verkkolehti] 2007. Numero 95. Saatavissa: <http://www.nssmc.com/en/tech/report/nsc/pdf/n9514.pdf>
31. ESAB Welding & Cutting Global. Flash Butt welding. [Verkkotietokanta] (Viitattu 28.2.2012) Saatavissa: <http://www.esab.com/global/en/education/processes-flash-butt.cfm>
32. Çetinkaya, C. & Arabaci, U. Flash butt welding application on 16MnCr5 chain steel and investigations of mechanical properties. Materials and design. [Verkkolehti] 2006. Voluumi 27. S. 1187-1195. DOI: 10.1016/j.matdes.2005.02.002
33. Kivivuori, S. & Härkönen, S. Lämpökäsittelyoppi. Toinen painos. Teknologiateollisuus Ry. 2004. 287 s. ISBN: 951-871-849-6
34. Bhadeshia, H.K.D.H. & Honeycombe, R.W.K. Steels Microstructure and Properties. Kolmas Painos. Elsevier, Butterworth-Heinemann pbl. 2006. 344 s. ISBN-13: 978-0-750-68084-4. ISBN-10: 0-7506-8084-9
35. Thomson, R.C. & Miller, M.K. Carbide precipitation in martensite during the early stages of tempering Cr- and Mo-containing low alloy steels. Acta Materialia. [Verkkolehti]. Voluumi 46. Osa 6. 1998. s. 2203-2213. [Viitattu 1.8.2012] DOI: 10.1016/S1359-6454(97)00420-5
36. Cahn, R.W. & Haasen, P. & Kramer, E.J. Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment Volume 7 Constitution and Properties of Steels. Ensimmäinen painos. VCH Weinham. 1992. 824 s. ISBN 3-527-26820-0
37. Prince, E. International Tables for Crystallography. Korjattu versio viidennestä painoksesta. International Union of Crystallography. [Verkkolehti] 2006. s. 1-6078. [Viitattu 20.8.2012] DOI:10.1107/97809553602060000001. ISBN 978-1-4020-4969-9.
38. Vernon, J. Introduction to engineering materials 4th edition. Basingstoke: Palgrave Macmillan. 2003. S. 640. ISBN 0-333-94917-X

39. Nam, W.J. & Choi, H.C. Effect of Si on mechanical properties of low alloy steels. [Verkkolehti] Materials Science and Technology. Voluumi 15. Osa 5. 1999. S. 527-530. DOI: 10.1179/026708399101506238
40. McMahon Jr. & C.J. Brittle Fracture of Grain Boundaries. [Verkkolehti] Interface Science. 2004. Voluumi 12. Osa 2-3. S. 141-146. DOI: 10.1023/B%3AINTS.0000028644.07075.4e
41. Krauss, G. Deformation and fracture in martensitic carbon steels tempered at low temperatures. Metallurgical and Materials Transactions B. [Verkkolehti] Voluumi 32. Numero 2. 2001. s. 205-221 [Viitattu 21.7.2012] DOI: 10.1007/s11663-001-0044-4
42. Xu, S. & Tyson W.R. Nickel in structural alloys. [Verkkolehti] Canadian Metallurgical Quarterly. Voluumi 41. Osa 2. 2002. S. 219-230. DOI: 10.1179/000844302794406207
43. Shen, D. -D. & Song, S.-H. & Yuan, Z.-X. & Weng, L.-Q. Effect of solute grain boundary segregation and hardness on the ductile-to-brittle transition for a Cr-Mo low-alloy steel. [Verkkolehti] Materials Science and Engineering: A. Voluumi 394. Osa 1-2. 2005. Sivut 53-59. ISSN 0921-5093. DOI: 10.1016/j.msea.2004.10.036.
44. Guttman, M. & Krahe, P. R. & Abel, F. & Amsel, G. & Bruneaux, M. & Cohen, C.. Temper embrittlement and intergranular segregation of antimony: A quantitative analysis performed with the backscattering of energetic ions. [Verkkolehti] Metallurgical Transactions B. Voluumi 5B. 1974. S. 167-177. DOI: BF02642941
45. Ding, R. G. & Rong, T. S. & Knott, J. F. Phosphorus segregation in 2.25Cr-1Mo steel. [Verkkolehti] Materials Science and Technology. Voluumi 21. Osa 1. 2005. Sivut 85-92. Doi:10.1179/174328405X1625
46. Sang-Gyu Park & Ki-Hyoung Lee & Ki-Deuk Min & Min-Chul Kim & Bong-Sang Lee. Influence of thermodynamic parameters on the temper embrittlement of SA508 Gr. 4N Ni-Cr-Mo low alloy steel with variation of Ni, Cr and Mn contents. [Verkkolehti] Journal of Nuclear Materials. Voluumi. 426. 2012. S. 1-8. DOI: j.jnucmat.2012.02.032
47. Song, S.-H. & Faulkner, R. G. & Flewitt, P. E. J. & Smith, R. F. & Marmy, P.. Temper Embrittlement of CrMo low-alloy steel evaluated by means of small punch testing. [Verkkolehti] Materials science and engineering a. Voluumi A281. 2000. S. 75-81. PII: s0921-5093(99)00740-6
48. Mulford, R. A. & McMahon Jr., C. J. & Pope, D. P. & Feng, H. C. Temper embrittlement of Ni-Cr steel by antimony: III. Effects of Ni and Cr. [Verkkolehti] Metallurgical Transactions A. Voluumi 7A. 1976. S. 1269-1274. DOI: BF02658810
49. Ohtani, H. & Feng, H. C. & McMahon Jr., C. J. & Mulford, R. A. Temper embrittlement of Ni-Cr steel by antimony I. Embrittlement at low carbon concentration. [Verkkolehti] Metallurgical Transactions A. Voluumi 7A. 1976 S. 87-101. DOI: BF02644044
50. Mulford, R. A. & McMahon Jr., C. J. & Pope, D. P. & Feng, H. C. Temper embrittlement of Ni-Cr steels by phosphorus. [Verkkolehti] Metallurgical Transactions A. Voluumi 7A. 1976 S. 1183-1195. DOI: BF02656602

51. Jin Yu & McMahon Jr., C. J. The effects of composition and carbide precipitation on temper embrittlement of 2,25 Cr-1 Mo Steel: Part I. Effects of P and Sn. [Verkkolehti] Metallurgical Transactions A. Voluumi 11A. 1980. S. 277-289. DOI: BF02660632
52. Jin Yu & McMahon Jr., C. J. The effects of composition and carbide precipitation on temper embrittlement of 2.25 Cr-1 Mo Steel: Part II. Effects of Mn and Si. [Verkkolehti] Metallurgical transaction A. Voluumi 11A. 1980. S. 291-300. DOI: BF02660633
53. Zhang Zaoli & Xu Tingdong & Lin Qingying & Yu Zongsen. A new interpretation of temper embrittlement dynamic by non-equilibrium segregation of phosphor in steels. [Verkkolehti] Journal of Material Science. Volume 36. 2001. S. 2055-2059. DOI: 10.1023/A:3A1017543201741
54. Song Shenhua & Xu Tingdong. Combined equilibrium and non-equilibrium segregation mechanism of temper embrittlement. [Verkkolehti] Journal of Materials Science. Voluumi 29. 1994. S. 61-66. DOI: 10.1007/BF00356573
55. Tingdong Xu. Critical time and temper embrittlement isotherms. [Verkkolehti] Materials Science and Technology. 1999. Voluumi 15. S. 659-665. ISSN: 0267-0836
56. Sang-Gyu Park & Ki-Hyoung Lee & Ki-Deuk Min & Min-Chul Kim & Bong-Sang Lee. Influence of the thermodynamic parameters on temper embrittlement of SA508 Gr. 4N Ni-Cr-Mo low alloy steel with variation of Ni, Cr and Mn contents. [Verkkolehti] Journal of Nuclear Materials. 2012. Voluumi 426. S. 1-8. DOI: j.jnucmat.2012.02.032
57. Lei Xheng & Tingdong Xu. Nonequilibrium Grain-Boundary Cosegregation of Nitrogen and Chromium in NiCrMoV Steel. [Verkkolehti] Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. Voluumi 36A. S. 3311-3315. DOI: s11661-005-0005-7
58. Li Li & Er-Bao Liu & Qing-Fen Li & Zhen Li. Non-equilibrium grain boundary cosegregation of Mo and P. [Verkkolehti] Applied Surface Science. 2006. Voluumi 252. S. 3989-3992. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.09.032
59. Reguly, A. & Strohaecker, T. & Krauss, G. & Matlock, D. Quench embrittlement of hardened 5160 steel as a function of austenitizing temperature. Metallurgical and Materials Transactions A. [Verkkolehti] Voluumi 32. Osa 1. 2004. S. 153-162. DOI: 10.1007/s11661-004-0118-4
60. Pietikainen, J. Observations about tempered martensite embrittlement. Scandinavian Journal of Metallurgy. [Verkkolehti] Voluumi 34. Osa 1. 2005. S. 1-6. DOI: 10.1111/j.1600-0692.2005.00701.x
61. Abdollah-Zadeh, A. & Jafari-Pirlari, A. & Barzegari, M. Tempered martensite embrittlement in a 32NiCrMoV125 steel. Journal of Materials Engineering and Performance. [Verkkolehti] Voluumi 14. 2005. S. 569-573. DOI: 10.1361/105994905X64657
62. Bucher, J.H. & Powell, G.W. & Spretnak, J.W. A Micro-Fractographic Analysis of Fracture Surfaces in Some Ultra-High Strength Steels. Metallurgical Society Conference of AIME. Application of Fracture Toughness Parameters to Structural Metals. Voluumi 31. 1966. s. 323

63. Tewari, R.A. & Mukunda, P.G. & Dhar, P.R. EMBRITTLEMENT OF TEMPERED MARTENSITE. Transactions of the Indian Institute of Metals. Voluumi 22. Numero 1. 1969. s. 36-40 ISSN: 0019-493X.
64. Grossmann, M.A. & Bain, E.C. Principles of heat treatment. Viides painos. Metals Park Ohio. American Society for Metals. 1968. 302 s.
65. Wang Li-jun & Cai Qing-wu & Wu Hui-bin & Yu Wei. Effects of Si on the stability of retained austenite and temper embrittlement of ultrahigh strength steels. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. [Verkkolehti] Voluumi 18. Osa 5. 2011. S. 543-550. DOI:10.1007/s12613-011-0475-0
66. Salemi, A.& Abdollah-zadeh, A. The effect of tempering temperature on the mechanical properties and fracture morphology of a NiCrMoV steel. Materials Characterization. [Verkkolehti] Voluumi 59. Osa 4. 2008. S. 484-487, ISSN 1044-5803. DOI:10.1016/j.matchar.2007.02.012.
67. Sang-Gyu Park & Ki-Hyoung Lee & Min-Chul Kim & Bong-Sang Lee. Effects of boundary characteristics on resistance to temper embrittlement and segregation behavior of Ni-Cr-Mo low alloy steel. Materials Science and Engineering: A. [Verkkolehti] Voluumi 561. 2013. S. 277-284. ISSN 0921-5093. DOI: 10.1016/j.msea.2012.10.078.
68. Shekhter, A. & Pereloma, E.V. & Ringer, S.P. Effect of temper embrittlement and specimen size on Charpy impact testing of a Cr-Mo-V rotor steel. Materials Science and Technology. [Verkkolehti] Voluumi 17. Osa 2. 2001. S. 141-147. DOI:10.1179/026708301101509926
69. Low Jr, J.R. Fracture of Engineering Materials. Metals Park, Ohio. American Society for Metals. 1964. s. 127-142.
70. Paworth, A.J. & Williams, D.B. Segregation to prior austenite grain boundaries in low-alloy steels. Scripta materialia. [Verkkolehti] Voluumi 42. 2002. S. 1107-1112. PII: S1359-6462(00)00335-3
71. Wu, J. & Song, S.-H. & Weng, L.-Q. & Xi, T.-H. & Yuan, Z.-X. An Auger electron spectroscopy study of phosphorus and mol79denuum grain boundary segregation in a 2.25Cr1Mo steel. Materials Characterization. [Verkkolehti] Voluumi 59. Osa 3. 2008. S. 261-265. ISSN 1044-5803. DOI: 10.1016/j.matchar.2007.01.003.
72. Viswanathan, R. & Joshi, A. The Effect of Microstructure on the Temper Embrittlement of CrMoV Steels. Metallurgical and Materials Transactions A. Voluumi 6a. 1975. s. 2289-2297. ISSN: 1073-5623
73. Song, S.-H. & Zhuang, H. & Wu, J. & Weng, L.-Q. & Yuan, Z.-X. & Xi, T.-H. Dependence of ductile-to-brittle transition temperature on phosphorus grain boundary segregation for a 2.25Cr1Mo steel. Materials Science and Engineering: A.[Verkkolehti] Voluumi 486. Osa 1–2. 2008. S. 433-438. ISSN 0921-5093. DOI: 10.1016/j.msea.2007.09.032.
74. Törönen, K. Päästöhaaraus. Ovako Toimeksiantotutkimus HTKK. TU 7/77. 1977. s. 1-29.

75. Eliaz, N. & Shachar, A. & Tal, B. & Eliezer, D. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high strength steels. *Engineering Failure Analysis*. [Verkkolehti]. Voluumi 9. 2002. s. 167-184 [Viitattu 21.7.2012] DOI: 1350-6307/02/\$
76. Seah, M.P. Interface adsorption, embrittlement and fracture in metallurgy: A review. Elsevier. [Verkkolehti]. Voluumi 53. Osa 1. 1975. s. 168-212. [Viitattu 21.8.2012]. DOI: 10.1016/0039-6028(75)90124-7
77. Capus, J.M. & G. Mayer, G. The Influence of Trace Elements on Embrittlement Phenomena in Low-Alloy Steels. *Metallurgia*. Voluumi 62. 1960. s. 133-138. ISSN 0141-8602
78. Capus, J.M. The Mechanism of Temper Brittleness. American Society for Testing and Materials Special Technical Publications. Laitos 407. s. 3-19. ISSN: 0066-0558
79. Arabi, H. & Mirdamadi, S. & Abdolmaleki, A. R. Temper Embrittlement Sensitivities of 3Cr–1Mo and 2.25Cr–1Mo Low Alloy Steels. *ISIJ International*. [Verkkolehti] Voluumi 47. 2007. Osa 9. S. 1363-1367. DOI: 10.2355/isijinternational.47.1363
80. Guinet, P. NEW DEVELOPMENT OF HOT-ROLLED PRODUCTS FOR DOUBLE-FACE VITREOUS ENAMELLING. The International Enamellers Institute. [Verkkotietokanta] 19th International enamellers congress. Saatavissa: http://www.iei-world.org/pagine/congress/19/congress_19_13.asp
81. STD 330-0010. Bars, tube blanks and forgings of steel. Versio 1. Volvo. Standard Volvo Group. 2010. 7 s.
82. Yoshino, K. & McMahon, C.J. The cooperative relation between temper embrittlement and hydrogen embrittlement in a high strength steel. *Metallurgical Transactions B*. [Verkkolehti] Voluumi 5B. Osa 2. 1974. S. 363-370. DOI: 10.1007/BF02644103
83. SFS-EN 10 002-1. Metallien vetokoe osa 1: Menetelmä. Ensimmäinen painos. Helsinki. Suomen standardisoimisliitto SFS. 1990. 33 s.
84. SFS-EN 10083-1. Nuorutusteräukset. Osa1: Yleiset Tekniset Toimitusehdot. Kolmas painos. Helsinki. Suomen standardisoimisliitto. SFS. 2006. 47 s.
85. SFS-EN ISO 148-1. Metallien Charpyn iskukoe. Osa 1: Menetelmä. Ensimmäinen painos. Helsinki. Suomen standardisoimisliitto SFS. 2010. 51 s.
86. Hull, D. *Fractography – Observing, Measuring and Interpreting Fracture Surface Topography*. Cambridge University Press. 1999. ISBN 0-521-64082-2.

~~Aalto-yliopisto~~
~~Kemian tekniikan korkeakoulu~~
~~Puunjalostustekniikan kirjasto~~

MT